

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 38 550.9

Anmeldetag:

19. August 2003

REC'D 20 OCT 2004

WIPO

PCT

Anmelder/Inhaber:BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:**Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden als
Emmitter für organische Licht-emittierende Dioden
(OLEDs)**IPC:**

C 07 F, C 08 J, C 09 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 30. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag**Dzierzon**

Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden als Emmitter für organische Licht-emittierende Dioden (OLEDs)

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen enthaltend mindestens einen Carbenliganden als Emittermoleküle in organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs), eine Licht-emittierende Schicht enthaltend diese Übergangsmetallkomplexe, OLEDs enthaltend diese Licht-emittierende Schicht, Vorrichtungen, die ein erfindungsgemäßes OLED enthalten, sowie spezielle Übergangsmetallkomplexe enthaltend mindestens zwei Carbenliganden.

15 In organischen Licht-emittierenden Dioden (OLED) wird die Eigenschaft von Materialien ausgenutzt, Licht zu emittieren, wenn sie durch elektrischen Strom angeregt werden. OLEDs sind insbesondere interessant als Alternative zu Kathodenstrahlröhren und Flüssigkristalldisplays zur Herstellung von Flachbildschirmen. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise und des intrinsisch niedrigeren Stromverbrauchs eignen sich
20 Vorrichtungen, enthaltend OLEDs insbesondere für mobile Anwendungen, zum Beispiel für Anwendungen in Handys, Laptops usw.

Es wurden zahlreiche Materialien vorgeschlagen, die bei der Anregung durch elektrischen Strom Licht emittieren.

25

WO 02/15645 betrifft OLEDs, die eine Licht-emittierende Schicht aufweisen, die phosphoreszierende Übergangsmetallverbindungen enthält. Die Übergangsmetallverbindungen zeigen Elektrophosphoreszenz, insbesondere im blauen Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums. Die Farbkoordinaten des von den in WO
30 02/15645 offenbarten Komplexen emittierten Blau sind jedoch verbesserungswürdig.

WO 01/41512 betrifft OLEDs, die eine Licht-emittierende Schicht aufweisen, die ein Molekül der allgemeinen Formel L_2MX enthält, wobei M besonders bevorzugt Iridium ist und L ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-(1-Naphthyl)benzooxazol, 2-
35 Phenylbenzooxazol, 2-Phenylbenzothiazol, 7,8-Benzochinolin, Cumaren, Thienylpyridin, Phenylpyridin, Benzothienylpyridin, 3-Methoxy-2-phenylpyridin und Tolyipyridin und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetylacetonat, Hexafluoracetylacetonat, Salicyliden, Picolinat und 8-Hydroxychinolinat.

40 WO 00/70655 betrifft elektrolumineszierende Schichten, die als Licht-emittierende Substanz eine phosphoreszierende organometallische Iridiumverbindung oder Osmi-
B03/0449 IB/KO/top/arw 19. August 2003

2

umverbindung aufweisen. Bevorzugt wird Tris(2-phenylpyridin)iridium als Licht-emittierende Verbindung eingesetzt.

- Obwohl bereits Verbindungen bekannt sind, die im blauen, roten und grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums Elektrolumineszenz zeigen, ist die Bereitstellung von effizienteren Verbindungen, die technisch einsetzbar sind, wünschenswert. Unter Elektrolumineszenz ist sowohl Elektrofluoreszenz als auch Elektrophosphoreszenz zu verstehen.
- 10 Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung einer Verbindungs-klasse, die zur Elektrolumineszenz im blauen, roten und grünen Bereich des elektro-magnetischen Spektrums geeignet ist, wodurch die Herstellung von Vollfarbendisplays ermöglicht wird.
- 15 Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von neutralen Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel I, enthaltend mindestens einen Carbenliganden, als Emittier-moleküle in organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs) gelöst



20

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 25 M^1 Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag und Au in jeder für das ent-sprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe;
- 30 Carben Carbenligand, der neutral oder monoanionisch und mono-, bi- oder tridentat sein kann; bei dem Carbenliganden kann es sich auch um einen Bis- oder Triscarbenliganden handeln;
- 35 L mono- oder dianionischer Ligand, bevorzugt monoanionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann;
- K neutraler mono- oder bidentater Ligand ausgewählt aus der Gruppe beste-hend aus Phosphinen, bevorzugt Trialkyl-, Triaryl- oder Alkylarylphosphi-nen, besonders bevorzugt PAR_3 , wobei Ar ein substituierter oder unsubstitu-ierter Arylrest ist und die drei Arylreste in PAR_3 gleich oder verschieden sein können, besonders bevorzugt PPh_3 , PEt_3 , $PnBu_3$, PEt_2Ph , PMe_2Ph , $PnBu_2Ph$; Phosphonaten und Derivaten davon, Arsenaten und Derivaten

davon, Phosphiten, CO; Pyridinen, wobei die Pyridine mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein können; Nitrilen und konjugierten Dienen, die einen π -Komplex mit M^1 bilden, bevorzugt η^4 -Diphenyl-1,3-butadien, η^4 -1,3-Pentadien, η^4 -1-Phenyl-1,3-pentadien, η^4 -1,4-Dibenzyl-1,3-butadien, η^4 -2,4-Hexadien, η^4 -3-Methyl-1,3-pentadien, η^4 -1,4-Ditolyl-1,3-butadien, η^4 -1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien und η^2 - oder η^4 -Cyclooctadien (je 1,3 und je 1,5), besonders bevorzugt 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-pentadien, 2,4-Hexadien, Butadien, η^4 -1,3-Cyclooctadien und η^4 -1,5-Cyclooctadien;

n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein können;

m Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden L bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können:

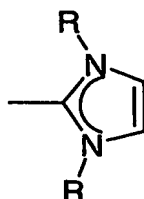
- o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden K bei o > 1 gleich oder verschieden sein können;

20 wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und von der Zähligkeit der Liganden Carben, L und K sowie von der Ladung der Liganden Carben und L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist.

25 Unter einem bidentaten Liganden ist ein Ligand zu verstehen, der an zwei Stellen an das Übergangsmetallatom M^1 koordiniert ist. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird der Begriff „zweizählig“ synonym mit dem Begriff „bidentat“ verwendet.

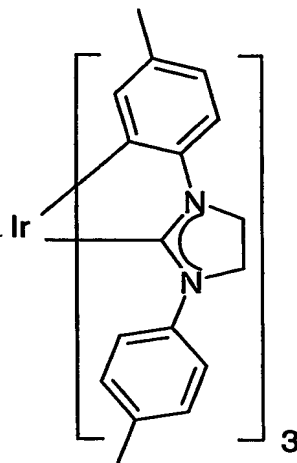
Unter einem monodentaten Liganden ist ein Ligand zu verstehen, der an einer Stelle des Liganden mit dem Übergangsmetallatom M^1 koordiniert.

Übergangsmetallkomplexe, die Carbenliganden enthalten, sind im Stand der Technik bekannt. So betreffen Gründemann et al., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 10473 bis 10481 und Danapoulos et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002 3090 bis 3091 Iridiumkomplexe, die einen Carbenliganden mit der folgenden Struktureinheit



aufweisen. In Hitchcock et al. J. Organomet. Chem., 1982, 239, C 26-C 30 sind Iridium(III)-Komplexe offenbart, die drei monoanionische Carbenliganden aufweisen, und die die folgende Strukturformel besitzen

5



In keinem der genannten Dokumente sind jedoch Lumineszenzeigenschaften, insbesondere Elektrolumineszenzeigenschaften, der offenbarten Verbindungen bzw. deren Verwendungen in OLEDs offenbart.

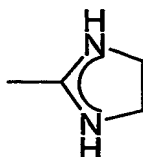
10

In Yam et al., Chem. Commun. 1989, 2261 bis 2262 und Yam et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2001, 1911 bis 1919 sind Ruthenium-Komplexe offenbart, die einen Carbenliganden aufweisen. Die photophysikalischen Eigenschaften dieser Carbenkomplexe, unter anderem die Photolumineszenz der Komplexe wurde in den genannten Dokumenten untersucht. Es werden jedoch keine Angaben bezüglich einer Verwendung dieser Komplexe gemacht, noch enthalten die Dokumente Angaben bezüglich der Elektrolumineszenz der untersuchten Verbindungen.

15

Che et al., Organometallics 1998, 17, 1622 bis 1630 betrifft kationische Re-Komplexe, die einen Carbenliganden mit der folgenden Struktureinheit

20



25 aufweisen.

Dieser Komplex zeigt Photolumineszenz. Eine Verwendung des Re-Komplexes sowie die Untersuchung des Elektrolumineszenzverhaltens des Komplexes ist jedoch nicht offenbart.

- 5 US 6,160,267 und US 6,338,977 betreffen eine molekulare Licht-emittierende Diode, die ihre Farbe in Abhängigkeit von sie umgebenden Dämpfen ändert. Diese Elektrode weist eine Sensor-Emitterschicht auf, die einen neutralen Platinkomplex enthält, wobei Platin durch zwei negativ geladene Liganden, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CN^- , NO_2^- , NCO^- , NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- und Oxalat, ausgewählt sind und die weiteren
- 10 zwei Liganden ausgewählt sind aus mindestens einer und maximal zwei Arylisonitrilgruppen und einem Fischer-Carben-Komplex, der die Formel $=\text{C}(\text{Y})\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-Alkyl}$ aufweist, worin Y O-Alkyl, NH-Alkyl oder $\text{N}(\text{Alkyl})_2$ ist. Zwingendes Merkmal der in US 6,160,267 und US 6,338,977 offenbarten Pt-Komplexe ist die Anwesenheit mindestens einer Arylisonitrilgruppe.

- 15 Die Eignung von Übergangsmetallkomplexen der Formel I gemäß der vorliegenden Erfindung, die mindestens einen Carbenliganden tragen, als Licht-emittierende Substanzen in OLEDs, wobei die Substanzen dieses Strukturtyps gemäß Formel I zur Elektrolumineszenz im roten, grünen und blauen Bereich des elektromagnetischen
- 20 Spektrums geeignet sind, ist in keinem der vorstehend genannten Dokumente erwähnt.

- Es wurde somit gefunden, dass die Übergangsmetallkomplexe der Formel I gemäß der vorliegenden Anmeldung als Licht-emittierende Substanzen in OLEDs zur Herstellung von Vollfarbendisplays geeignet sind.

- 25 Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I ein Metallatom M^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Os, Rh, Ir, Ru, Pd und Pt auf, wobei Os(IV), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(III), Ru(IV), Pd(II) und Pt(II) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt eingesetzte Metallatome sind Ru, Rh, Ir und Pt, bevorzugt Ru(III), Ru(IV), Rh(III), Ir(I), Ir(III) und Pt(II). Ganz besonders bevorzugt wird als Metallatom M^1 Ir eingesetzt, bevorzugt Ir(III).

- Geeignete mono- oder dianionische Liganden L, bevorzugt monoanionische Liganden L, die mono- oder bidentat sein können, sind die üblicherweise als mono- oder bidentate
- 35 mono- oder dianionische Liganden eingesetzten Liganden.

- Geeignete monoanionische monodentate Liganden sind zum Beispiel Halogenide, insbesondere Cl^- und Br^- , Pseudohalogenide, insbesondere CN^- , Cyclopentadienyl (Cp^-), Alkylreste, die mit dem Übergangsmetall M^1 über eine Sigma-Bindung verknüpft sind, zum Beispiel CH_3 , Arylreste, die mit dem Übergangsmetall M^1 über eine Sigma-
- 40 Bindung verknüpft sind, zum Beispiel Benzyl.

Geeignete monoanionische bidentate Liganden sind zum Beispiel Acetylacetonat und dessen Derivate, Picolinsäure, Schiffsche Basen, Aminosäuren sowie die in WO 02/15645 genannten bidentaten monoanionischen Liganden, wobei Acetylacetonat, und Picolinsäure bevorzugt sind.

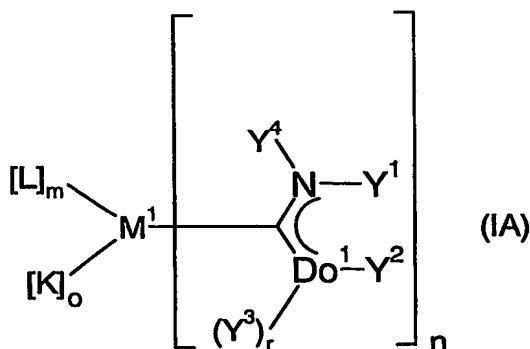
Geeignete neutrale mono- oder bidentate Liganden sind bereits vorstehend genannt. Bevorzugte neutrale monodentate Liganden sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus PPh_3 , P(OPh)_3 , AsPh_3 , CO, Pyridin, Nitrilen und dessen Derivaten. Geeignete neutrale mono- bzw. bidentate Liganden sind bevorzugt 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-pentadien, 2,4-Hexadien, η^4 -Cyclooctadien und η^2 -Cyclooctadien (je 1,3 und je 1,5).

Die Zahl n der Carbenliganden beträgt in neutralen Übergangsmetallkomplexen, worin das Übergangsmetallatom Ir(III) mit einer Koordinationszahl von 6 ist, 1 bis 3, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3. Ist $n > 1$ können die Carbenliganden gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Die Zahl m der monoanionischen Liganden L beträgt in dem vorstehend genannten Fall 0 bis 2, bevorzugt 0 bis 1, besonders bevorzugt 0. Ist $m > 1$ können die Liganden L gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Die Zahl o der neutralen Liganden K ist abhängig davon, ob die Koordinationszahl 6 des Ir(III) mit Hilfe der Carbenliganden und der Liganden L bereits erreicht wurde. Ist n drei und werden drei monoanionische bidentate Carbenliganden eingesetzt, so ist o in dem vorstehend genannten Fall 0.

In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen der Formel IA



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O, P und S, bevorzugt N;

5 r 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S ist;

Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenylgruppen, bevorzugt Alkyl- und Arylgruppen,

10

oder

Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do¹ und dem Stickstoffatom N, die mindestens zwei Atome, bevorzugt zwei bis drei Atome, besonders bevorzugt zwei Atome, aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist, und die weiteren Atome bevorzugt Stickstoff- oder Kohlenstoffatome sind, wobei die Brücke gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt ungesättigt, sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert sein können;

15

Y³, Y⁴ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest; bevorzugt Wasserstoff, ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest,

20

wobei Y¹, Y², Y³ und Y⁴ nicht gleichzeitig Wasserstoff sein können.

25 Die Symbole M¹, L, K sowie n, m und o wurden bereits vorstehend erwähnt.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung haben die Begriffe Arylrest oder -gruppe, Heteroarylrest oder -gruppe, Alkylrest oder -gruppe und Alkenylrest oder -gruppe die folgenden Bedeutungen:

30

Unter einem Arylrest (oder -gruppe) ist ein Rest mit einem Grundgerüst von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen, der aus einem aromatischen Ring oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen aufgebaut ist. Geeignete Grundgerüste sind zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl. Dieses Grundgerüst kann unsubstituiert sein (d. h., dass alle Kohlenstoffatome, die substituierbar sind, Wasserstoffatome tragen), oder an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind zum Beispiel Alkylreste, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl oder i-Propyl, Arylreste, bevorzugt C₆-Arylreste, die wiederum substituiert oder unsubstituiert sein können, Heteroarylreste, bevorzugt Heteroarylreste, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, besonders bevorzugt Pyridylreste, Alkenylreste, bevorzugt Alkenylreste, die eine Doppelbindung

35

40

8

tragen, besonders bevorzugt Alkenylreste mit einer Doppelbindung und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung. Unter Gruppen mit Donorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen +I- und/oder +M-Effekt aufweisen, und unter Gruppen mit Akzeptorwirkung sind Gruppen zu verstehen, die einen -I- und/oder -M-Effekt aufweisen. Geeignete Gruppen, mit Donor- oder Akzeptorwirkung sind Halogenreste, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyreste, Carbonylreste, Esterreste, Aminreste, Amidreste, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen oder SCN-Gruppen. Ganz besonders bevorzugt tragen die Arylreste Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, F, Cl und Alkoxy. Bevorzugt ist der Arylrest oder die Arylgruppe ein C_6 -Arylrest, der gegebenenfalls mit mindestens einem der vorstehend genannten Substituenten substituiert ist. Besonders bevorzugt weist der C_6 -Arylrest einen oder zwei der vorstehend genannten Substituenten auf, wobei der eine Substituent bevorzugt in para-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet ist und - im Falle von zwei Substituenten - diese jeweils in meta-Position zur weiteren Verknüpfungsstelle des Arylrestes angeordnet sind.

Unter einem Heteroarylrest oder einer Heteroarylgruppe sind Reste zu verstehen, die sich von den vorstehend genannten Arylresten dadurch unterscheiden, dass in dem Grundgerüst der Arylreste mindestens ein Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom ersetzt ist. Bevorzugte Heteroatome sind N, O und S. Ganz besonders bevorzugt sind ein oder zwei Kohlenstoffatome des Grundgerüsts der Arylreste durch Heteroatome ersetzt. Insbesondere bevorzugt ist das Grundgerüst ausgewählt aus elektronenreichen Systemen wie Pyridyl, cyclischen Estern, cyclischen Amiden und fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Pyrrol, Furane. Das Grundgerüst kann an einer, mehreren oder allen substituierbaren Positionen des Grundgerüsts substituiert sein. Geeignete Substituenten sind die selben, die bereits bezüglich der Arylgruppen genannt wurden.

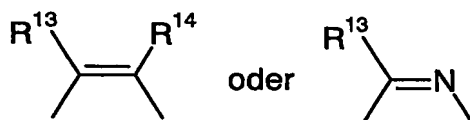
Unter einem Alkylrest oder einer Alkylgruppe ist ein Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Alkylrest kann verzweigt oder unverzweigt sein und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, bevorzugt N, O oder S unterbrochen sein. Des Weiteren kann dieser Alkylrest mit einem oder mehreren der bezüglich der Arylgruppen genannten Substituenten substituiert sein. Es ist ebenfalls möglich, dass der Alkylrest eine oder mehrere Arylgruppen trägt. Dabei sind alle der vorstehend aufgeführten Arylgruppen geeignet. Besonders bevorzugt sind die Alkylreste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl und iso-Propyl.

Unter einem Alkenylrest oder einer Alkenylgruppe ist ein Rest zu verstehen, der den vorstehend genannten Alkylresten mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen entspricht, mit dem Unterschied, dass mindestens eine C-C-Einfachbindung des Alkylrestes durch

eine C-C-Doppelbindung ersetzt ist. Bevorzugt weist der Alkenylrest eine oder zwei Doppelbindungen auf.

Unter einer Brücke, die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist und die weiteren Atome bevorzugt Stickstoff- oder Kohlenstoffatome sind, wobei die Brücke gesättigt oder bevorzugt ungesättigt sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert sein können sind bevorzugt die folgenden Gruppen zu verstehen:

- Eine Brücke, die zwei Kohlenstoffatome oder ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom aufweist, wobei die Kohlenstoffatome bzw. ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind, so dass die Brücke eine der folgenden Formeln aufweist, wobei die Brücke bevorzugt zwei Kohlenstoffatome aufweist:

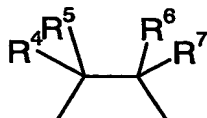


R^{13} und R^{14} bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl oder

R^{13} und R^{14} bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt 3 bis 5, bevorzugt 4, Atomen, wovon gegebenenfalls ein oder zwei Atome Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass diese Gruppe einen 5- bis 7-gliedrigen, bevorzugt sechsgliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann. Bevorzugt ist dabei ein sechsgliedriger aromatischer Ring. Dieser kann mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert oder unsubstituiert sein. Des Weiteren ist es möglich, dass an diesem, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sind. Dabei ist jede denkbare Anellierung möglich. Diese anellierten Reste können wiederum substituiert sein, bevorzugt mit den in der allgemeinen Definition der Arylreste genannten Resten.

- Eine Brücke, die zwei Kohlenstoffatome aufweist, wobei die Kohlenstoffatome durch eine Einfachbindung miteinander verbunden sind, so dass die Brücke die folgende Formel aufweist:

10



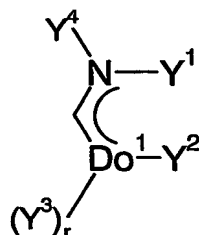
worin R^4 ,
 R^5 , R^6

und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl
 5 bedeuten, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl.

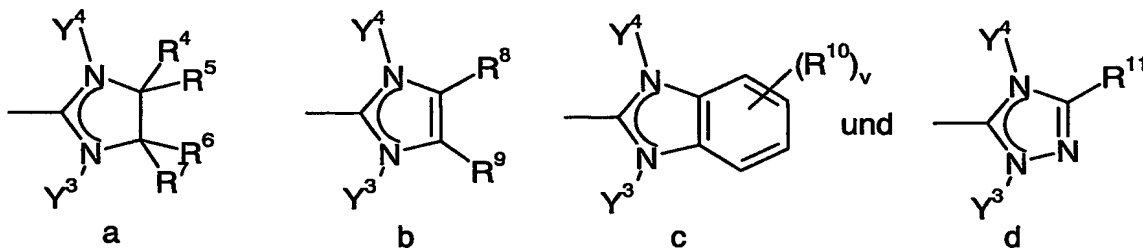
Ganz besonders bevorzugt ist M^1 in dem Übergangsmetallkomplex der Formel IA Ir(III).

Die Gruppierung

10



ist ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



15

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen

R^4 , R^5 , R^6 ,
 R^7 , R^8 , R^9

20

und R^{11} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, oder ein Substituent mit Donor-
 oder Akzeptorwirkung bevorzugt ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt
 F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Carbonylresten, Esterres-
 ten, Aminresten, Amidresten, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen,
 CN-Gruppen, Thiogruppen und SCN-Gruppen;

25

R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, bevorzugt Alkyl, Heteroaryl oder Aryl, oder
 jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebe-
 nenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevor-

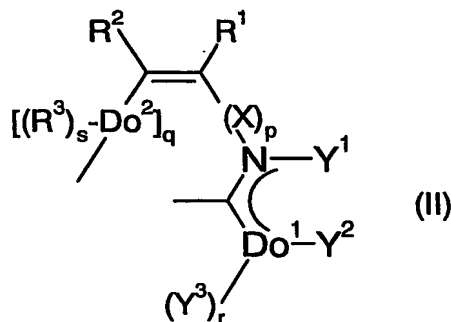
11

- zugt bilden jeweils 2 Reste R^{10} gemeinsam einen anellierten aromatischen C_6 -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CN, Thiogruppen und SCN;
- 5
- 10 v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, alle 4 möglichen Substituenten des Arylrests in Formel c Wasserstoffatome sind.

Die Reste Y^3 und Y^4 wurden bereits vorstehend definiert.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mindestens eine Carbenligand in den neutralen Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel I ein bidentater und/oder monoanionischer Carbenligand. Ganz besonders bevorzugt ist der mindestens eine Carbenligand ein monoanionischer bidentater Carbenligand.
- 20

Ganz besonders bevorzugt weist der mindestens eine Carbenligand in dem neutralen Übergangsmetall-Komplex der Formel I die folgende Formel (II) auf



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 30 Do^1 Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, N, O und S, bevorzugt N;
- Do^2 Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
- r 1, wenn Do^1 N oder P ist, und 0, wenn Do^1 O oder S ist;

s 2, wenn Do^2 C ist, 1, wenn Do^2 N oder P ist und 0, wenn Do^2 O oder S ist;

5 X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen oder Alkenylen, bevorzugt Alkylen oder Arylen, besonders bevorzugt C_1 - bis C_3 -Alkylen oder C_6 -1,4-Arylen, wobei gegebenenfalls mindestens eines der vier weiteren Kohlenstoffatome mit Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder i-Propylgruppen oder mit Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CN, Thiogruppen und SCN substituiert sein kann, ganz besonders bevorzugt Methylen, Ethylen oder 1,4-Phenylen;

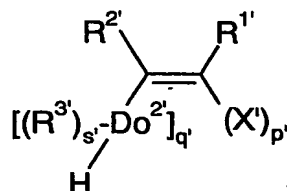
15 p 0 oder 1, bevorzugt 0;

q 0 oder 1, bevorzugt 0;

20 Y^1, Y^2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenylgruppen; bevorzugt Alkyl-, Heteroaryl- und Arylgruppen; oder

25 Y^1 und Y^2 bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do^1 und dem Stickstoffatom N, die mindestens zwei Atome, bevorzugt zwei bis drei Atome, besonders bevorzugt zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist, wobei das mindestens eine weitere Atom bevorzugt ein Stickstoffatom ist, wobei die Brücke gesättigt oder ungesättigt, bevorzugt ungesättigt, sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert sein können;

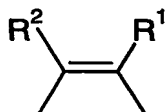
30 Y^3 ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Wasserstoff, ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest oder



35 wobei Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen;

R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylreste, bevorzugt Wasserstoff, Alkylreste, Heteroarylreste oder Arylreste; oder

5 R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf, bevorzugt vier Atomen, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



10

einen fünf-bis siebengliedrigen, bevorzugt sechsgliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann und gegebenenfalls Heteroatome, bevorzugt N, enthalten kann, wobei ein sechsgliedriger aromatischer Ring, der mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert oder unsubstituiert ist, bevorzugt ist, oder der bevorzugte sechsgliedrige aromatische Ring ist mit weiteren Ringen, die gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten können, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen anelliert;

15

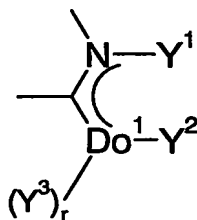
20

R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt Wasserstoff, ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest.

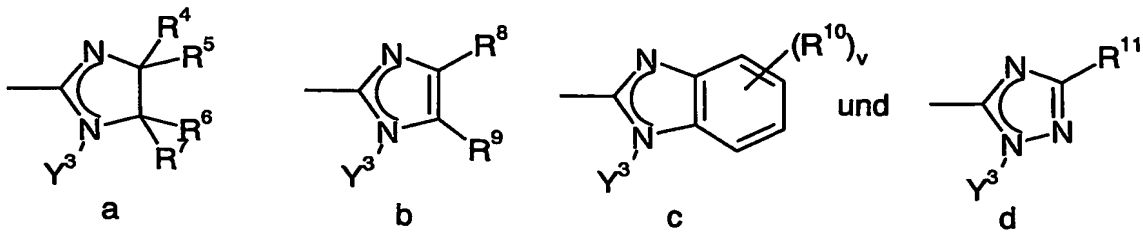
25

Bevorzugt sind solche Liganden der Formel II, worin p und/oder q 0 sind, d. h. dass in den Liganden der Formel II keine Spacer X und/oder keine Donoratome Do^2 vorhanden sind.

30 Die Gruppierung



ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

5

$R^4, R^5, R^6,$
 R^7, R^8, R^9
 und R^{11}

Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Carbonylresten, Esterresten, Aminresten, Amidresten, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen und SCN-Gruppen, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl oder Aryl;

15 R^{10}

Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, bevorzugt Alkyl oder Aryl, oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R^{10} gemeinsam einen anellierten aromatischen C_6 -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CN, Thiogruppen und SCN;

20

25

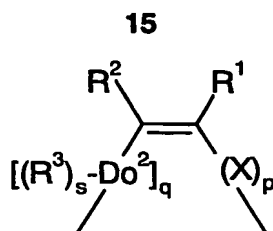
v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;

30

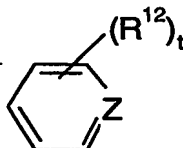
Y^3 wurde bereits vorstehend definiert.

Die Gruppierung

35



des Carbenliganden der Formel II bedeutet bevorzugt



5 worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

10 Z CH oder N, wobei Z in o-, m- oder p-Position zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit dem Carbenliganden angeordnet sein kann;

15 R¹² ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Arylrest, oder jeweils 2 Reste R¹² bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R¹² gemeinsam einen anellierten aromatischen C₆-Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R¹² bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF₂, CH₂F, CF₃, CN, Thiogruppen und SCN;

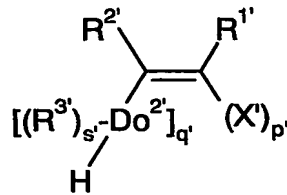
20 t 0 bis 3, wobei, wenn t > 1 ist, die Reste R¹² gleich oder verschieden sein können, bevorzugt ist t 0 oder 1, besonders bevorzugt befindet sich der Rest R¹², wenn t 1 ist, in Para-Position zur Verknüpfungsstelle mit dem Spacer X, bzw., wenn p 0 ist, zur Verknüpfungsstelle mit dem dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatom.

30 In den Carbenliganden der Formel II kann Y³ gleich oder verschieden von der vorstehend definierten Gruppierung sein und die folgenden, bereits vorstehend erwähnten Bedeutungen aufweisen:

ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Wasserstoff, ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest

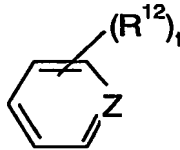
16

oder

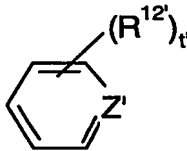


- 5 wobei Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen.

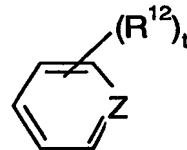
Neben Carbenliganden der Formel II, worin Y^4



- 10 bedeutet
und Y^3



bedeutet,
sind Carbenliganden geeignet, worin Y^4



- 15 bedeutet
und Y^3

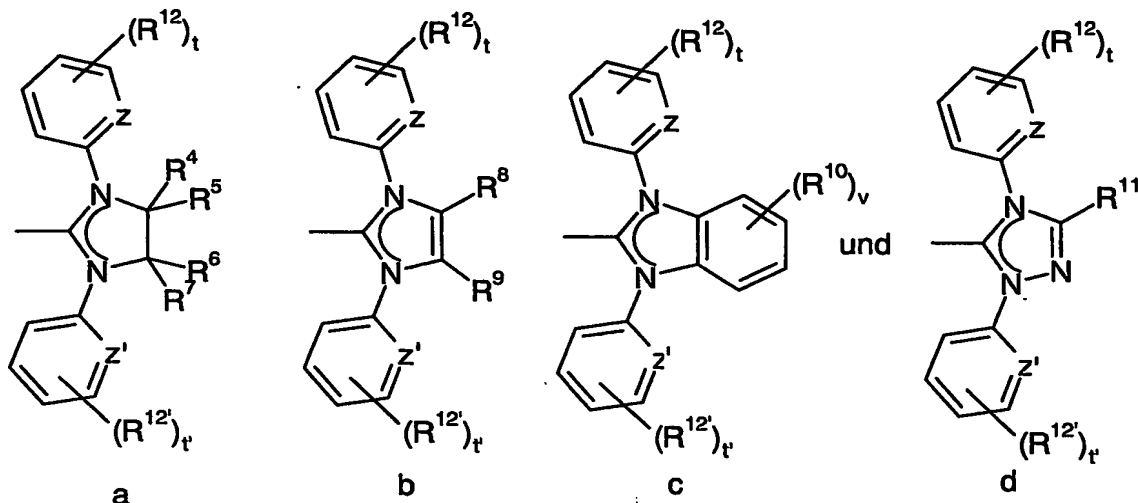
ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Wasserstoff,
ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest

- 20 bedeutet.

Die Definitionen der Symbole entsprechen den vorstehend genannten Definitionen.

- 25 Ganz besonders bevorzugt ist der mindestens eine Carbenligand der Formel II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

17



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Z, Z' gleich oder verschieden, CH oder N;

R¹², R^{12'} gleich oder verschieden, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Arylrest oder jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} gemeinsam einen anellierten aromatischen C₆-Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R¹² bzw. R^{12'} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF₂, CH₂F, CF₃, CN, Thiogruppen und SCN;

t und t' gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, 0 bis 3, wobei, wenn t bzw. t' > 1 ist, die Reste R¹² bzw. R^{12'} gleich oder verschieden sein können, bevorzugt ist t bzw. t' 0 oder 1, besonders bevorzugt befindet sich der Rest R¹² bzw. R^{12'}, wenn t bzw. t' 1 ist, in para-Position zur Verknüpfungsstelle mit dem dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatom;

R⁴, R⁵, R⁶,
R⁷, R⁸, R⁹

und R¹¹ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Carbonylresten, Esterres-

18

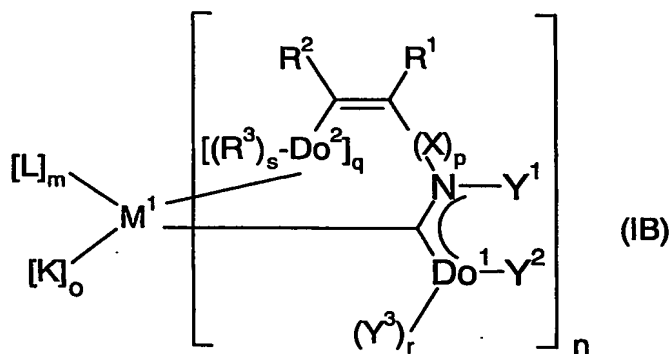
ten, Aminresten, Amidresten, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen und SCN-Gruppen, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl oder Aryl,

- 5 R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl, bevorzugt Alkyl, Heteroaryl oder Aryl, oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt Stickstoff, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R^{10} gemeinsam einen anellierten aromatischen C_6 -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F;
- 10 Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CN, Thiogruppen und SCN
- 15
- v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen.
- 20

Bevorzugt verwendete Übergangsmetallkomplexe der Formel (I) sind somit solche, die mindestens einen Carbenliganden der Formel II enthalten, wobei bevorzugte Ausführungsformen des Carbenliganden der Formel II vorstehend erwähnt sind.

25

Somit sind besonders bevorzugte Übergangsmetall-Komplexe der allgemeinen Formel I solche, die die allgemeine Formel (IB) aufweisen



19

Die Bedeutungen der Symbole entsprechen den vorstehend bezüglich des Übergangsmetallkomplexes (I) und bezüglich des Carbenliganden (II) genannten Bedeutungen. Bevorzugte Ausführungsformen sind ebenfalls vorstehend genannt.

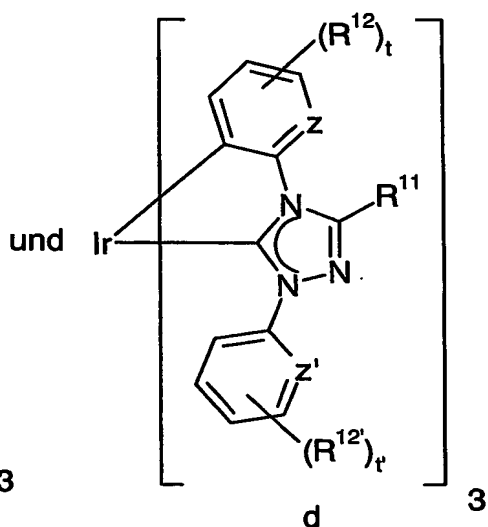
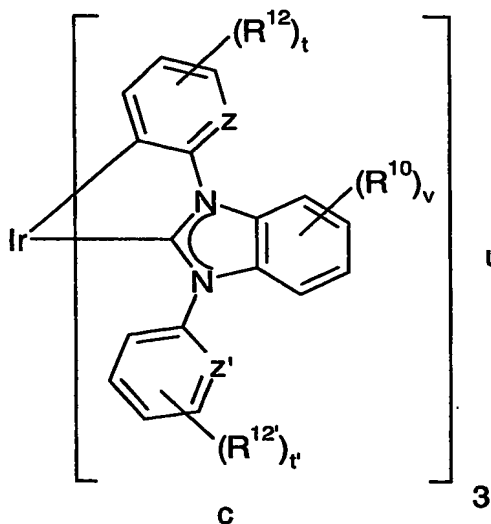
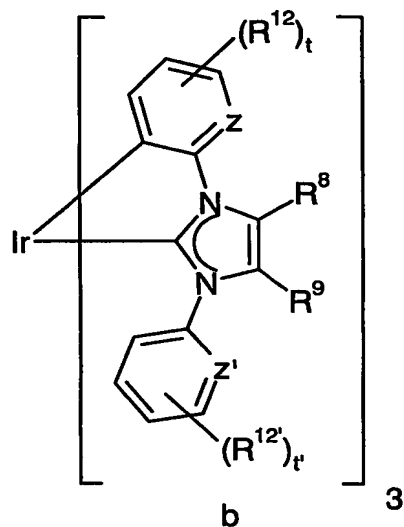
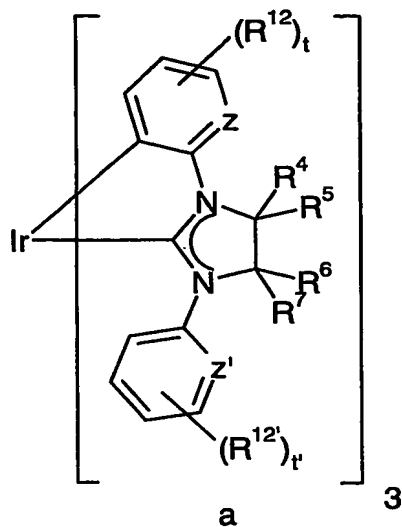
- 5 Für neutrale Übergangsmetallkomplexe, worin das Übergangsmetallatom Ir(III) mit einer Koordinationszahl von 6 ist, ist die Zahl der bevorzugten monoanionischen bidentaten Carbenliganden n mindestens 1 und maximal 3. Bevorzugt ist die Zahl der bevorzugt eingesetzten monoanionischen bidentaten Carbenliganden 2 oder 3, besonders bevorzugt 3. Dabei können die Carbenliganden bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein,
- 10 bevorzugt sind die Carbenliganden gleich.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Übergangsmetallkomplex, worin M^1 Ir(III) ist, das eine Koordinationszahl von 6 aufweist. Ganz besonders bevorzugt ist n in diesem Ir(III)-Komplex 3, m 0, o 0, q 0, p 0, Do^1 N und r 1, wobei die übrigen Symbole die bereits vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen.

15

Insbesondere bevorzugt sind Übergangsmetallkomplexe der Formel I Ba bis d ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

20



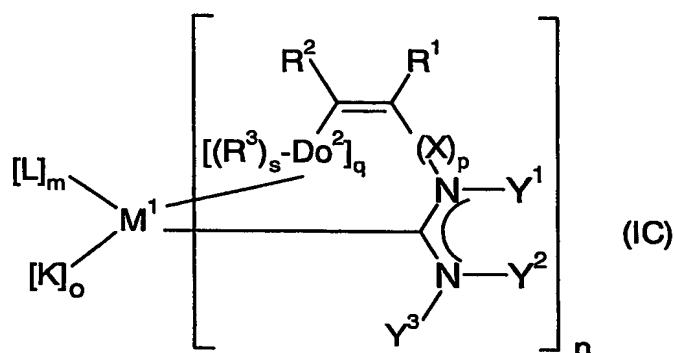
worin die Symbole die bereits vorstehend bezüglich der bevorzugt geeigneten Carbenliganden genannten Bedeutungen aufweisen.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind unter diesen Ir(III)-Komplexen solche der Formeln b, c und d. Insbesondere bevorzugt sind solche Ir(III)-Komplexe, worin Z und Z' CH, R⁸ und R⁹ H, t, t' und v 0 bedeuten und die übrigen Reste die bereits vorstehend bezüglich der bevorzugt geeigneten Carbenliganden genannten Bedeutungen aufweisen.
- 10 Die vorstehend genannten neutralen Übergangsmetall-Komplexe sind hervorragend als Emittermoleküle in organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs) geeignet. Durch einfache Variationen der Liganden oder des Zentralmetalls ist es möglich, Übergangsmetall-Komplexe bereit zu stellen, die Elektrolumineszenz im roten, grünen so-

21

wie insbesondere im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigen. Die erfindungsgemäß verwendeten neutralen Übergangsmetall-Komplexe eignen sich daher für den Einsatz in technisch verwendbaren Vollfarbendisplays.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind neutrale Übergangsmetall-Komplexe der allgemeinen Formel IC



- 10 worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M^1 Ru, Rh, Ir, Pt in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe, bevorzugt Ir und Pt;

- 15 L mono- oder dianionischer Ligand, bevorzugt monoanionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann;

K neutraler mono- oder bidentater Ligand;

- 20 n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 2 ist und die Carbenliganden in dem Übergangsmetall-Komplex gleich oder verschieden sein können;

m Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden L bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können;

- 25 o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden K bei $o > 1$ gleich oder verschieden sein können;

- wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und der Zähigkeit der Liganden sowie von der Ladung der Liganden abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 2 ist;
- 30

Do^2 Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;

22

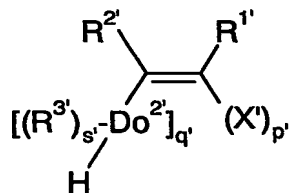
s 2, wenn Do^2 C ist, 1, wenn Do^2 N oder P ist und 0, wenn Do^2 O oder S ist;

X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen oder Alkenylen, bevorzugt Alkylen oder Arylen, besonders bevorzugt C_1 - bis C_3 -Alkylen oder C_6 -1,4-Arylen, wobei gegebenenfalls mindestens eines der vier weiteren Kohlenstoffatome mit Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder i-Propylgruppen oder mit Gruppen mit Donor- oder Akzeptorwirkung ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CN, Thiogruppen und SCN substituiert sein kann; ganz besonders bevorzugt Methylen, Ethylen oder 1,4-Phenylen;

p 0 oder 1, bevorzugt 0;

q 0 oder 1, bevorzugt 0;

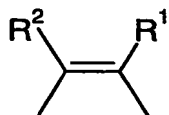
Y^3 ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt ein Wasserstoff, ein Alkyl- oder ein Arylrest, oder



wobei Do^2 , q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen;

R^1 , R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylreste, bevorzugt Wasserstoff, Alkylreste oder Arylreste, oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf, bevorzugt vier Atomen, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome, bevorzugt N, sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



23

5

einen fünf- bis siebengliedrigen, bevorzugt sechsgliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl-, Heteroaryl-, oder Arylgruppen substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, wobei ein sechsgliedriger aromatischer Ring, der mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert oder unsubstituiert ist, bevorzugt ist oder der bevorzugte sechsgliedrige aromatische, Ring ist mit weiteren Ringen, bevorzugt sechsgliedrigen aromatischen Ringen, die gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten können, anelliert;

10

 R^3

Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, bevorzugt Wasserstoff, ein Alkyl-, Heteroaryl- oder ein Arylrest,

15

 Y^1, Y^2

bilden gemeinsam eine Brücke zwischen den Stickstoffatomen N, die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist, und die weiteren Atome bevorzugt Stickstoff- oder Kohlenstoffatome sind, wobei die Brücke gesättigt oder ungesättigt sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert sein können, wobei - für den Fall, dass die Brücke zwei Kohlenstoffatome aufweist und gesättigt ist - mindestens eines der zwei Kohlenstoffatome substituiert ist; bevorzugt weist die Brücke zwei Atome auf, wobei die beiden Atome substituiert sein können, und ist ungesättigt.

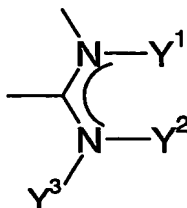
20

25

Bevorzugte und ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Symbole in dem erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplex der Formel IC sind bereits vorstehend bezüglich der erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallkomplexe genannt.

30

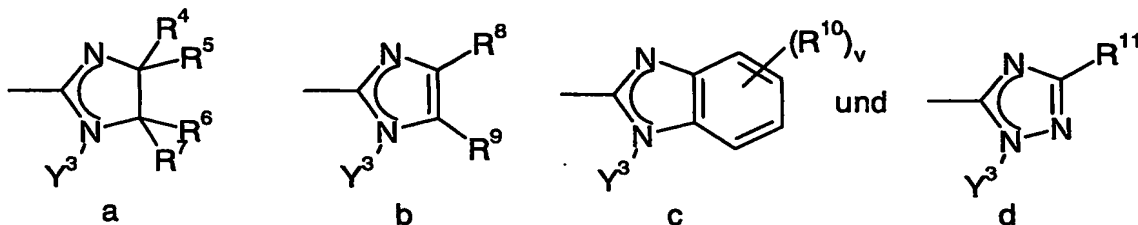
Bevorzugt ist die Gruppierung



35

in dem erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Komplex IC ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

24

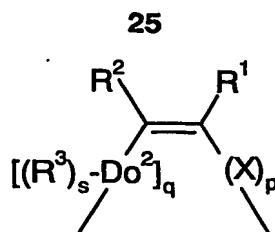


worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

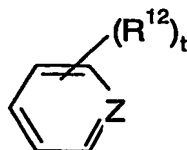
- 5 $R^4, R^5, R^6,$
 R^7, R^8, R^9
 und R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Carbonylresten, Esterresten, Aminresten, Amidresten, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen und SCN-Gruppen, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; wobei in Formel a mindestens einer der Reste R^4, R^5, R^6 oder R^7 nicht Wasserstoff bedeutet;
- 15 R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl Alkenyl, bevorzugt Alkyl oder Aryl, oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt Stickstoff, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R^{10} gemeinsam einen anellierten aromatischen C_6 -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CN, Thiogruppen und SCN;
- 20
- 25 v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;
- 30

Y^3 wurde bereits vorstehend definiert.

35 Die Gruppierung



bedeutet bevorzugt



5

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Z CH oder N, wobei Z in o-, m- oder p-Position zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit dem Carbenliganden angeordnet sein kann;

10

R¹² ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Arylrest oder jeweils 2 Reste R¹² bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R¹² gemeinsam einen anellierten aromatischen C₆-Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R¹² bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF₂, CH₂F, CF₃, CN, Thiogruppen und SCN;

15

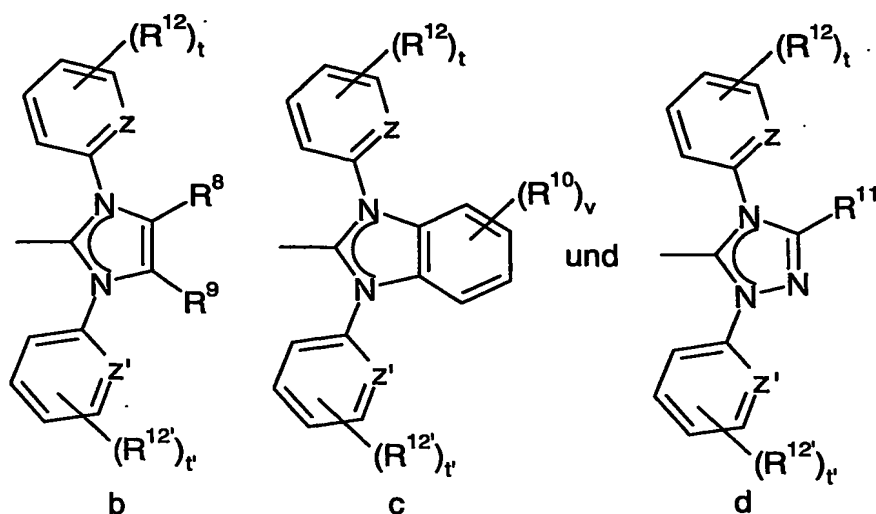
20

t 0 bis 3, wobei, wenn t > 1 ist, die Reste R¹² gleich oder verschieden sein können, bevorzugt ist t 0 oder 1, besonders bevorzugt befindet sich der Rest R¹², wenn t 1 ist, in para-Position zur Verknüpfungsstelle mit dem Spacer X, bzw., wenn p 0 ist, zur Verknüpfungsstelle mit dem dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatom.

25

30 Y³ kann gleich oder verschieden von der vorstehend definierten Gruppierung sein.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Übergangsmetall-Komplex mindestens zwei Carbenliganden auf, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

5 Z, Z' gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, CH oder N;

10 R¹², R^{12'} gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenylrest, bevorzugt ein Alkyl-, Heteroaryl- oder Arylrest oder jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} gemeinsam einen anellierten aromatischen C₆-Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R¹² bzw. R^{12'} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF₂, CH₂F, CF₃, CN, Thiogruppen und SCN;

20 t und t' gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, 0 bis 3, wobei, wenn t bzw. t' > 1 ist, die Reste R¹² bzw. R^{12'} gleich oder verschieden sein können, bevorzugt ist t bzw. t' 0 oder 1, besonders bevorzugt befindet sich der Rest R¹² bzw. R^{12'}, wenn t bzw. t' 1 ist, in para-Position zur Verknüpfungsstelle mit dem dem Carbenkohlenstoffatom benachbarten Stickstoffatom;

25

R⁸, R⁹
und R¹¹ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus Halogenresten, bevorzugt

27

- F, Cl, Br, besonders bevorzugt F, Alkoxyresten, Carbonylresten, Esterresten, Aminresten, Amidresten, CH_2F -Gruppen, CHF_2 -Gruppen, CF_3 -Gruppen, CN-Gruppen, Thiogruppen und SCN-Gruppen, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl oder Aryl,
- 5 R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, bevorzugt Alkyl, Heteroaryl oder Aryl, oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, enthalten kann, bevorzugt bilden jeweils 2 Reste R^{10} gemeinsam einen anellierten aromatischen C_6 -Ring, wobei an diesen, bevorzugt sechsgliedrigen, aromatischen Ring
- 10 gegebenenfalls ein oder mehrere weitere aromatische Ringe anelliert sein können, wobei jede denkbare Anellierung möglich ist, und die anellierten Reste wiederum substituiert sein können; oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenresten, bevorzugt F, Cl, Br, besonders bevorzugt F; Alkoxy-, Carbonyl-, Ester-, Aminogruppen, Amidresten, CHF_2 , CH_2F , CF_3 , CN, Thiogruppen und SCN;
- 15
- v 0 bis 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt 0, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen.
- 20

Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel IC ein Metallatom M^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Rh(III), Ir(III), Ru(III), Ru(IV) und Pt(II) auf. Besonders bevorzugt wird als Metallatom M^1

25 Ir eingesetzt, bevorzugt Ir(III).

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist M^1 in den erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexen Ir(III), n 3 und m und o 0, wobei besonders bevorzugt die drei Carbenliganden gleich sind.

30

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Komplexe der Formel IC können analog zu dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Herstellungsverfahren sind zum Beispiel in den Übersichtsartikeln W. A. Hermann et al., Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 48, 1 bis 69, W. A. Hermann et al., Angew. Chem.

35 1997, 109, 2256 bis 2282 und G. Bertrand et al. Chem. Rev. 2000, 100, 39 bis 91 und der darin zitierten Literatur aufgeführt.

In einer Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe durch Deprotonierung von den den entsprechenden Carbenliganden entsprechenden

40 Ligandvorläufern und anschließende Umsetzung mit geeigneten, das gewünschte Metall enthaltenden, Metallkomplexen hergestellt. Daneben ist die Herstellung der erfin-

dungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe durch direkte Verwendung von Wanzlick-Olefinen möglich.

5 Geeignete Ligandvorläufer sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt handelt es sich um kationische Vorstufen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die kationischen Vorstufen deprotoniert, wobei je nach Vorläufer unterschiedliche Zwischenprodukte entstehen können. Je nach Reaktionsführung entstehen so beispielsweise Alkoxid-Derivate, dimere Wanzlick-Olefine oder die freien N-Heterocyclencarbene. Alkoxid-Derivate und Wanzlick-Olefine werden vorzugsweise in Gegenwart einer geeigneten Metallvorstufe thermisch belastet, wobei eine Abspaltung des Alkohols bzw. die Spaltung des Dimeren erfolgt und die Metallocarben-Verbindung in Anwesenheit von geeigneten Metallkomplexen gebildet wird. Wird als Zwischenprodukt das freie Carben gebildet, wird die Reaktion vorzugsweise unter Kühlung und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur bzw. falls notwendig weiteres Erhitzen durchgeführt. Die Umsetzungen sind vorzugsweise in geeigneten Lösungsmitteln durchzuführen, wobei bei zweistufigen Varianten für beide Teilschritte das gleiche oder unterschiedliche Lösungsmittel verwendet werden können. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel aromatische und aliphatische Lösungsmittel oder Ether, zum Beispiel Toluol, Tetrahydrofuran. Soweit nicht mit freien Carbenen gearbeitet wird, können auch Alkohole oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid eingesetzt werden. Zur Herstellung freier Carbene kann auch flüssiger Ammoniak, gegebenenfalls im Gemisch mit Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel eingesetzt werden.

25

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel IC durch Deprotonierung von den entsprechenden Carbenliganden entsprechenden Ligandvorläufern und anschließende Umsetzung mit geeigneten, das gewünschte Metall enthaltenden, Metallkomplexen.

35

Die Deprotonierung der Ligandvorläufer kann durch basische Metallate, basische Anionen wie Metallacetate, Acetylacetonate oder Alkoxylate oder externe Basen wie KO^tBu, NaO^tBu, LiO^tBu, NaH, Silylamide sowie Phosphazenenbasen erfolgen.

40

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe der Formel IC mit N-heterocyclischen Carbenliganden durch Deprotonierung der entsprechenden kationischen Vorstufen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Azoliumsalzen, insbesondere Imidazoliumsalzen, Benzimidazoliumsalzen; Triazoliumsalzen und Azolidiniumsalzen, insbesondere Imidazolidiniumsalzen, mit einer externen Base, bevorzugt

KO^tBu oder Silylamine, umgesetzt. Das erhaltene Zwischenprodukt wird anschließend mit einem Komplex des gewünschten Metalls umgesetzt.

- 5 Geeignete Komplexe des gewünschten Metalls sind dem Fachmann bekannt. Das gewünschte Metall in dem eingesetzten Metallkomplex und das entsprechende Metall des daraus hergestellten Übergangsmetallkomplexes IC müssen nicht dieselbe Oxidationsstufe aufweisen.

- 10 Bei der Herstellung von Iridium(III)-Komplexen der allgemeinen Formel IC, die gemäß der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt sind, können beispielsweise die folgenden Iridium(III)-Komplexe eingesetzt werden: $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cod})_2]$, $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-coe})_2]$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{IrCl}_3 \times n \text{ H}_2\text{O}$, $(\text{tht})_3\text{IrCl}_3$, worin cod Cyclooctadien, coe Cycloocten, acac Acetylacetonat und tht Tetrahydrothiophen bedeuten.

- 15 Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen, aliphatischen Lösungsmitteln, Ethern, Alkoholen und halogenierten Kohlenwasserstoffen. Alkohole und halogenierte Kohlenwasserstoffe werden im Allgemeinen nur dann eingesetzt, wenn in der Umsetzung kein freies Carben gebildet wird. Zur Generierung von freien Carbenen kann des Weiteren flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel eingesetzt werden.

- 25 Alkoxid-Derivate oder Wanzlick-Olefine werden üblicherweise bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Metallvorstufen gegeben und anschließend thermisch belastet, wobei im Fall der Alkoxid-Derivate der entsprechende Alkohol abgespalten wird, bzw. die dimeren Wanzlick-Olefine gespalten werden und die Metall-Carben-Verbindung gebildet wird. Üblicherweise sind für diese Reaktion somit Temperaturen von 20 bis 120°C, bevorzugt 25 bis 110°C geeignet. Werden als Zwischenprodukte freie Carbene eingesetzt (z.B. Imidazolin-2-ylidene), so werden diese vorzugsweise zunächst unter Kühlung zur Metallvorstufe gegeben, anschließend erfolgt Erwärmung auf Raumtemperatur (20 bis 25°C) und gegebenenfalls anschließend weitere Erwärmung. Somit sind für diese Umsetzung Temperaturen von 78 bis 120°C geeignet.

- 35 Das Verhältnis von eingesetztem Metallkomplex zu eingesetztem Ligandvorläufer ist abhängig von dem gewünschten Komplex, der mindestens zwei Carbenliganden trägt. Handelt es sich bei dem Metallatom um Ir(III), was besonders bevorzugt ist, und enthält der gewünschte Übergangsmetallkomplex drei Carbenliganden, was ebenfalls besonders bevorzugt ist, so muss die molare Menge an Ligandvorläufern etwa dreimal so groß sein wie die molare Menge an Metall im Metallkomplex, wobei ein geringer Überschuss des Ligandvorläufers eingesetzt werden kann. Das molare Verhältnis von Me-
- 40

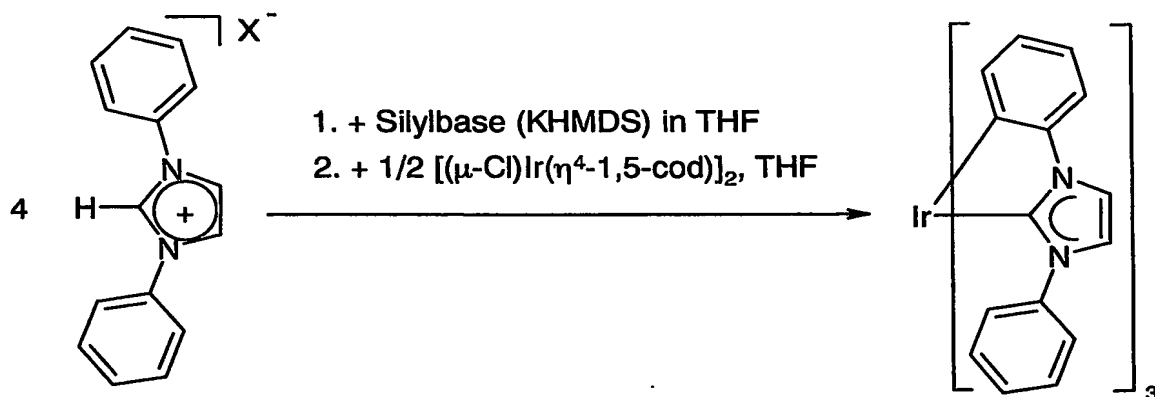
30

tall im Metallkomplex zur molaren Menge an Ligandvorläufern beträgt somit bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 4.

Die molare Menge der eingesetzten Base ist abhängig von der molaren Menge des eingesetzten Ligandvorläufers wobei die Base und der Ligandvorläufer in einem molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 1,5 : 1 bis 1,2 : 1 eingesetzt werden.

Im Folgenden ist beispielhaft die Herstellung von zwei erfindungsgemäßen Iridiumkomplexen mit N-heterocyclischen Carbenliganden dargestellt:

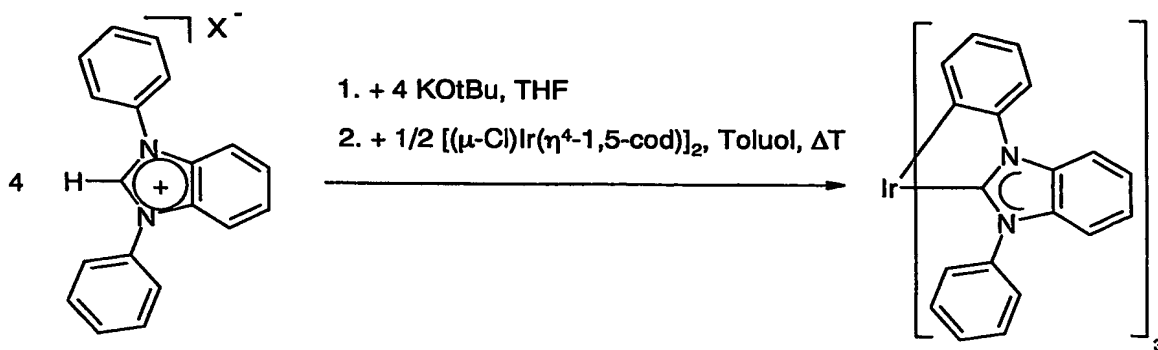
Imidazolin-Yliden-Komplex:
Vier Silyl



X⁻ bedeutet eine anionische Gruppe, bevorzugt ein Halogenid, Pseudohalogenid oder eine andere monoanionische Gruppe, zum Beispiel Cl⁻, Br⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, CN⁻, SCN⁻, besonders bevorzugt BF₄⁻, PF₆⁻.

Benzimidazolin-Yliden-Komplex:

31



X⁻ wurde bereits vorstehend definiert.

- 5 Die erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe eignen sich hervorragend als Emittersubstanzen, da sie eine Emission (Elektrolumineszenz) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Mit Hilfe der erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe als Emittersubstanzen ist es möglich, Verbindungen bereit zu stellen, die Elektrolumineszenz im roten, grünen
- 10 sowie im blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Somit ist es möglich mit Hilfe der erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe als Emittersubstanzen technisch einsetzbare Vollfarbendisplays bereit zu stellen.

- 15 Durch die Zugänglichkeit von verschiedenen substituierten Carbenliganden sowie verschiedenen Übergangsmetallen lassen sich Emittersubstanzen herstellen, die in verschiedenen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums Licht emittieren. Dabei ist die Quantenausbeute hoch und die Stabilität der Übergangsmetallcarbenkomplexe im Device, insbesondere solcher mit N-heterocyclischen Carbenliganden, hoch.

- 20 Organische Licht-emittierende Dioden sind grundsätzlich aus mehreren Schichten aufgebaut. (siehe Figur 1)

1. Anode
2. Löcher-transportierende Schicht
3. Licht-emittierende Schicht
- 25 4. Elektronen-transportierende Schicht
5. Kathode

- 30 Die Übergangsmetallcarbenkomplexe werden bevorzugt in der Licht-emittierenden Schicht als Emittiermoleküle eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Übergangsmetall-carbenkomplex als Emittiermolekül. Bevorzugte Übergangsmetallcarben-

komplexe, insbesondere Übergangsmetallcarbenkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden, sind bereits vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe können in Substanz – ohne weitere Zusätze - in der Licht-emittierenden Schicht vorliegen. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass neben den erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexen weitere Verbindungen in der Licht-emittierenden Schicht vorliegen. Beispielsweise kann ein fluoreszierender Farbstoff anwesend sein, um die Emissionsfarbe des als Emittiermoleküls eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexes zu verändern. Des Weiteren kann ein Verdünnungsmaterial eingesetzt werden. Dieses Verdünnungsmaterial kann ein Polymer sein, zum Beispiel Poly(N-vinylcarbazol) oder Polysilan. Das Verdünnungsmaterial kann jedoch ebenfalls ein kleines Molekül sein, zum Beispiel 4,4'-N, N'-Dicarbazolbiphenyl (CDP) oder tertiäre aromatische Amine. Wenn ein Verdünnungsmaterial eingesetzt wird, beträgt der Anteil der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexe in der Licht-emittierenden Schicht im Allgemeinen weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%.

Die einzelnen der vorstehend genannten Schichten des OLEDs können wiederum aus 2 oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Beispielsweise kann die Loch-transportierende Schicht aus einer Schicht aufgebaut sein in die aus der Elektrode Löcher injiziert werden und einer Schicht, die die Löcher von der Loch injizierenden Schicht weg in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Die Elektronen-transportierende Schicht kann ebenfalls aus mehreren Schichten bestehen, zum Beispiel einer Schicht, worin Elektronen durch die Elektrode injiziert werden, und einer Schicht, die aus der Elektronen-injizierenden Schicht Elektronen erhält und in die Licht-emittierende Schicht transportiert. Diese genannten Schichten werden jeweils nach Faktoren wie Energieniveau, Temperaturresistenz und Ladungsträgerbeweglichkeit, sowie Energiedifferenz der genannten Schichten mit den organischen Schichten oder den Metallelektroden ausgewählt. Der Fachmann ist in der Lage, den Aufbau der OLEDs so zu wählen, dass er optimal an die erfindungsgemäß als Emittersubstanzen verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe angepasst ist.

Um besonders effiziente OLEDs zu erhalten, sollte das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Loch-transportierenden Schicht mit der Arbeitsfunktion der Anode angeglichen sein und das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der elektronen-transportierenden Schicht sollte mit der Arbeitsfunktion der Kathode angeglichen sein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein OLED enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Licht-emittierende Schicht. Die weiteren Schichten in dem OLED können aus einem beliebigen Material aufgebaut sein, das üblicherweise in solchen Schichten eingesetzt wird und dem Fachmann bekannt ist.

- Die Anode (1) ist eine Elektrode, die positive Ladungsträger bereitstellt. Sie kann zum Beispiel aus Materialien aufgebaut sein, die ein Metall, eine Mischung verschiedener Metalle, eine Metalllegierung, ein Metalloxid oder eine Mischung verschiedener Metalloxide enthält. Alternativ kann die Anode ein leitendes Polymer sein. Geeignete Metalle umfassen die Metalle der Gruppen 11, 4, 5 und 6 des Periodensystems der Elemente sowie die Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10. Wenn die Anode lichtdurchlässig sein soll, werden im Allgemeinen gemischte Metalloxide der Gruppen 12, 13 und 14 des Periodensystems der Elemente eingesetzt, zum Beispiel Indium-Zinn-Oxid (ITO).
- Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode (1) ein organisches Material, zum Beispiel Polyanilin enthält, wie beispielsweise in Nature, Vol. 357, Seiten 477 bis 479 (11. Juni 1992) beschrieben ist. Zumindest entweder die Anode oder die Kathode sollten mindestens teilweise transparent sein, um das gebildete Licht auskoppeln zu können.
- Geeignete Lochtransportmaterialien für die Schicht (2) des erfindungsgemäßen OLEDs sind zum Beispiel in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technologie, 4. Auflage, Vol. 18, Seiten 837 bis 860, 1996 offenbart. Sowohl Löcher transportierende Moleküle als auch Polymere können als Lochtransportmaterial eingesetzt werden. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Moleküle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD), N, N'-Diphenyl-N, N'-Bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD), 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)-phenyl]cyclohexan (TAPC), N, N'-Bis(4-methylphenyl)-N, N'-Bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamin (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylendiamin (PDA), α -Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrol (TPS), p-(Diethylamino)-benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH), Triphenylamin (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methyl-phenyl)methan (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl]pyrazolin (PPR oder DEASP), 1,2-trans-Bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutan (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (TTB) und Porphyrinverbindungen wie Kupferphthalocyanine. Üblicherweise eingesetzte Löcher transportierende Polymere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylcarbazolen, (Phenylmethyl)polysilanen und Polyanilinen. Es ist ebenfalls möglich, Löcher transportierende Polymere durch Dotieren Löcher transportierender Mole-

küle in Polymere wie Polystyrol und Polycarbonat zu erhalten. Geeignete Löcher transportierende Moleküle sind die bereits vorstehend genannten Moleküle.

5 Geeignete Elektronen transportierende Materialien für die Schicht (4) der erfindungs-
gemäßen OLEDs umfassen mit oxinoiden Verbindungen chelatisierte Metalle wie
Tris(8-hydroxychinolato)aluminium (Alq_3), Verbindungen auf Phenanthrolinbasis wie
2,9-Dimethyl, 4,7-Diphenyl-1, 10-phenanthrolin (DDPA) oder 4,7-Diphenyl-1, 10-
phenanthrolin (DPA) und Azolverbindungen wie 2-(4-Biphenylyl)-5-(4-t-butylphenyl)-
1,3,4-oxadiazol (PBD) und 3-(4-Biphenylyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazol
10 (TAZ). Dabei kann die Schicht (4) sowohl zur Erleichterung des Elektronentransports
dienen als auch als Pufferschicht oder als Sperrschicht, um ein Quenchen des Exci-
tons an den Grenzflächen der Schichten des OLEDs zu vermeiden. Vorzugsweise ver-
bessert die Schicht (4) die Beweglichkeit der Elektronen und reduziert ein Quenchen
des Excitons.

15

Die Kathode (5) ist eine Elektrode, die zur Einführung von Elektronen oder negativen
Ladungsträgern dient. Die Kathode kann jedes Metall oder Nichtmetall sein, das eine
geringere Arbeitsfunktion aufweist als die Anode. Geeignete Materialien für die Katho-
de sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen der Gruppe 1, zum
20 Beispiel Li, Cs, Erdalkalimetallen der Gruppe 2, Metallen der Gruppe 12 des Perioden-
systems der Elemente, umfassend die Seltenerdmetalle und die Lanthanide und Akti-
nide. Des Weiteren können Metalle wie Aluminium, Indium, Calcium, Barium, Samari-
um und Magnesium sowie Kombinationen davon eingesetzt werden. Weiterhin können
Lithium enthaltende organometallische Verbindungen oder LiF zwischen der organi-
schen Schicht und der Kathode aufgebracht werden, um die Betriebsspannung (Opera-
25 ting Voltage) zu vermindern.

25

Das OLED gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich weitere Schichten ent-
halten, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise kann zwischen der Schicht (2)
30 und der Licht emittierenden Schicht (3) eine Schicht aufgebracht sein, die den Trans-
port der positiven Ladung erleichtert und/oder die Bänderlücke der Schichten aneinan-
der anpasst. Alternativ kann diese weitere Schicht als Schutzschicht dienen. In analo-
ger Weise können zusätzliche Schichten zwischen der Licht emittierenden Schicht (3)
und der Schicht (4) vorhanden sein, um den Transport der negativen Ladung zu er-
35 leichtern und/oder die Bänderlücke zwischen den Schichten aneinander anzupassen.
Alternativ kann diese Schicht als Schutzschicht dienen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße OLED zusätzlich zu den Schichten (1) bis (5) mindestens eine der im Folgenden genannten weiteren Schichten:

- 5 - eine Loch-Injektionsschicht zwischen der Anode (1) und der Löcher-transportierenden Schicht (2);
- eine Blockschicht für Elektronen zwischen der Löcher-transportierenden Schicht (2) und der Licht-emittierenden Schicht (3);
- eine Blockschicht für Löcher zwischen der Licht-emittierenden Schicht (3) und der Elektronen-transportierenden Schicht (4);
- 10 - eine Elektronen-Injektionsschicht zwischen der Elektronen-transportierenden Schicht (4) und der Kathode (5).

Dem Fachmann ist bekannt, wie er (zum Beispiel auf Basis von elektrochemischen Untersuchungen) geeignete Materialien auswählen muss. Geeignete Materialien für die einzelnen Schichten sind dem Fachmann bekannt und z.B. in WO 00/70655 offenbart.

15

Des Weiteren kann jede der genannten Schichten des erfindungsgemäßen OLEDs aus zwei oder mehreren Schichten ausgebaut sein. Des Weiteren ist es möglich, dass einige oder alle der Schichten (1), (2), (3), (4) und (5) oberflächenbehandelt sind, um die Effizienz des Ladungsträgertransports zu erhöhen. Die Auswahl der Materialien für jede der genannten Schichten ist bevorzugt dadurch bestimmt, ein OLED mit einer hohen Effizienz zu erhalten.

20

Die Herstellung des erfindungsgemäßen OLEDs kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Im Allgemeinen wird das OLED durch aufeinanderfolgende Dampfabcheidung (Vapor deposition) der einzelnen Schichten auf ein geeignetes Substrat hergestellt. Geeignete Substrate sind zum Beispiel Glas oder Polymerfilme. Zur Dampfabcheidung können übliche Techniken eingesetzt werden wie thermische Verdampfung, Chemical Vapor Deposition und andere. In einem alternativen Verfahren können die organischen Schichten aus Lösungen oder Dispersionen in geeigneten Lösungsmitteln beschichtet werden, wobei dem Fachmann bekannte Beschichtungs-techniken angewendet werden.

25

30

Im Allgemeinen haben die verschiedenen Schichten folgende Dicken: Anode (2) 500 bis 5000 Å, bevorzugt 1000 bis 2000 Å; Löcher-transportierende Schicht (3) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Licht-emittierende Schicht (4) 10 bis 1000 Å, bevorzugt 100 bis 800 Å, Elektronen transportierende Schicht (5) 50 bis 1000 Å, bevorzugt 200 bis 800 Å, Kathode (6) 200 bis 10.000 Å, bevorzugt 300 bis 5000 Å. Die Lage der Rekombinationszone von Löchern und Elektronen in dem erfindungsgemäßen OLED

35

und somit das Emissionsspektrum des OLED können durch die relative Dicke jeder Schicht beeinflusst werden. Das bedeutet, die Dicke der Elektronentransportschicht sollte bevorzugt so gewählt werden, dass die Elektronen/Löcher Rekombinationszone in der Licht-emittierenden Schicht liegt. Das Verhältnis der Schichtdicken der einzelnen Schichten in dem OLED ist von den eingesetzten Materialien abhängig. Die Schichtdicken von gegebenenfalls eingesetzten zusätzlichen Schichten sind dem Fachmann bekannt.

Durch Einsatz des erfindungsgemäß verwendeten Übergangsmetallcarbenkomplexe als Emittermolekül in der Licht-emittierenden Schicht der erfindungsgemäßen OLEDs können OLEDs mit hoher Effizienz erhalten werden. Die Effizienz der erfindungsgemäßen OLEDs kann des Weiteren durch Optimierung der anderen Schichten verbessert werden. Beispielsweise können hoch effiziente Kathoden wie Ca, Ba oder LiF eingesetzt werden. Geformte Substrate und neue Löcher-transportierende Materialien, die eine Reduktion der Operationsspannung oder eine Erhöhung der Quanteneffizienz bewirken, sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen OLEDs einsetzbar. Des Weiteren können zusätzliche Schichten in den OLEDs vorhanden sein, um die Energielevel der verschiedenen Schichten einzustellen und um Elektrolumineszenz zu erleichtern.

Die erfindungsgemäßen OLEDs können in allen Vorrichtungen eingesetzt werden, worin Elektrolumineszenz nützlich ist. Geeignete Vorrichtungen sind bevorzugt ausgewählt aus stationären und mobilen Bildschirmen. Stationäre Bildschirme sind z.B. Bildschirme von Computern, Fernsehern, Bildschirme in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen und Hinweistafeln. Mobile Bildschirme sind z.B. Bildschirme in Handys, Laptops, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen. Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallcarbenkomplexe in OLEDs mit inverser Struktur eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Übergangsmetallcarbenkomplexe in diesen inversen OLEDs wiederum in der Licht-emittierenden Schicht eingesetzt. Der Aufbau von inversen OLEDs und die üblicherweise darin eingesetzten Materialien sind dem Fachmann bekannt.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetall-Komplexe können neben dem Einsatz in OLED's als Färbemittel eingesetzt werden, die bei Einstrahlung von Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren (Photolumineszenz). Solche Färbemittel werden bevorzugt als Färbemittel in polymeren Materialien eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen oder der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetall-Komplexe zur Massenfärbung polymerer Materialien.

- 5 Geeignete polymere Materialien sind Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyimide, Polybenzimidazole, Melaminharze, Silikone, Polyester, Polyether, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien, Polyisopren bzw. die Copolymere der aufgeführten Monomere.

10

Des Weiteren können die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe in den folgenden Anwendungen eingesetzt werden:

- 15 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als oder in Küpenfarbstoffe(n), zum Beispiel zur Färbung von Naturstoffen, Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (zum Beispiel Rosshaar) und deren Umwandlungsprodukte wie zum Beispiel die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon)

20

- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbmittel, zum Beispiel zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

- 25 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Pigmentfarbstoffe, zum Beispiel zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

- 30 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Pigmente in der Elektrophotographie: zum Beispiel für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker.

- 35 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und gegebenenfalls auch die Lumineszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweispapiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.

- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Zusatz zu anderen Farben, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.
- 5 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Lumineszenz, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, zum Beispiel auch für das Recycling von Kunststoffen.
- 10 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Lumineszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.
- 15 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe zur Frequenzumsetzung von Licht, zum Beispiel um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.
- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe in Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, zum Beispiel in passiven Anzeigeelementen, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.
- 20 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als lumineszierende Tinte.
- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.
- 25 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe für Feststoff-Lumineszenz-Markierungen.
- 30 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe für dekorative Zwecke.
- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe zu Tracer-Zwecken, zum Beispiel in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption).
- 35

- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Lumineszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschocke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320 (1985) 361).
- 5 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Lumineszenzfarbstoffe in Szintillatoren.
- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.
- 10 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Lumineszenz-Solarkollektoren (siehe Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716).
- 15 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Lumineszenz-aktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 26 (1977) 6).
- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
- 20 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, zum Beispiel bei der Herstellung von Halbleiter-schaltungen.
- 25 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
- 30 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Photoleitern.
- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.
- 35 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die An-

regung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, zum Beispiel in Lumineszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.

5 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern zum Beispiel in Form einer Epitaxie.

10 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, zum Beispiel in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunessays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.

15 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.

20 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Farbstoffe oder Lumineszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Lumineszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.

25 - Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, zum Beispiel für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifung von Laserlicht.

- Anwendung der Übergangsmetallkomplexe als Rheologieverbesserer.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

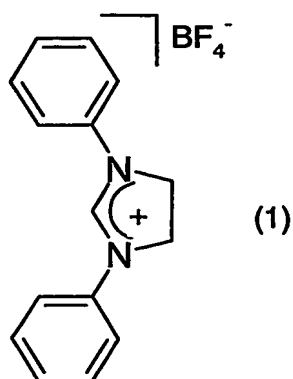
30 Beispiele

1. Herstellung der Liganden:

35 Die notwendigen Ligandvorstufen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt:

a) Verbindung (1)

41



- 5 Die Synthese erfolgt ausgehend von N,N-Diphenylethan-1,2-diamin in Anlehnung an Organic Letters, **1999**, *1*, 953-956; Angewandte Chemie, **2000**, *112*, 1672-1674. Das Bisamin wird dabei mit Triethylformiat in Gegenwart von Ammoniumtetrafluoroborat umgesetzt.

Nach Rekristallisation in Ethanol wurde die Verbindung erhalten.

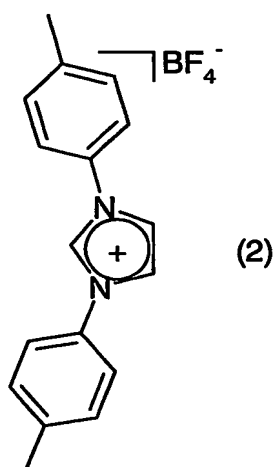
^1H -NMR (400 MHz, DMSO):

- 10 $\delta = 4.60$ (s, 4H, CH_2), 7.40 (tt, 2H), 7.57 (dd, 4H), 7.65 (dd, 4H), 9.95 (s, 1H, C^+H)

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO):

$\delta = 48.2, 118.4, 127.0, 129.6, 136.0, 151.7$

- 15 b) Verbindung (2)



- 20 Die Synthese startet in Anlehnung an Chem. Ber. **1971**, *104*, 92-109 (besonders Seite 106) mit der Herstellung des Bisimins aus Glyoxal und Anilin, bzw. para-Toluidin.

Die erhaltenen Schiffsche Basen werden gemäß Journal of Organometallic Chemistry **2002, 606, 49-54** durch Behandlung mit einer salzsauren Suspension von para-Formaldehyd in Dioxan in das entsprechende Imidazoliumchlorosalze überführt.

5 Mit Anilin:

$\delta = 7.64$ (t, 2H), 7.72 (t, 4H), 7.93 (d, 4H), 8.60 (d, 2H), 10.75 (s, 1H)

MS (ESI, ACN/H₂O 8/2):

10 $m/e = 221.0$

Mit para-Toluidin:

¹H-NMR (500 MHz, DMSO):

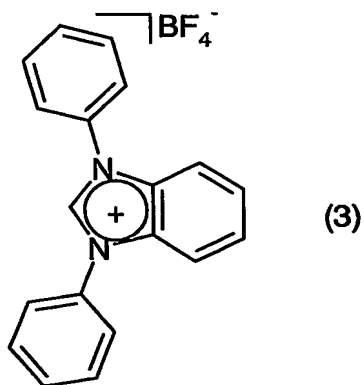
$\delta = 2.42$ (s, 6H), 7.49 (d, 4H), 7.88 (d, 4H), 8.61 (d, 2H), 10.52 (t, 1H)

15

Ein Austausch des Anions ist möglich durch Behandlung entweder mit AgBF₄ bzw. NaBF₄.

c) Vervindung (3)

20



Die Synthese erfolgt ausgehend von 1,2-Phenylendiamin. Nach Einführung der Acetylgruppen auf die Aminofunktionen wurde das erhaltene Amid gemäß der Vorschrift aus Synthetic Communications, **2000, 30, 3651-3668** mit Hilfe eines Kupferkatalysierten Protokolls die Phenylgruppierung eingeführt. Ohne Aufreinigung wurde das Material in kochender ethanolischer KOH-Lösung behandelt. Das Produkt wurde durch Chromatographie erhalten.

25

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

δ = 5.70 (s, breit, 2H), 6.87 (t, 2H), 6.93 (d, 4H), 6.97 (dd, 2H), 7.22 (t, 4H), 7.28 (dd, 2H)

- 5 Die Herstellung des benötigten Imidazoliumsalzes erfolgte durch Behandlung von N,N'-Diphenylbenzol-1,2-diamin durch Triethylameisensäureorthoester in Gegenwart von Ammoniumtetrafluoroborat. Durch Kristallisation wurde das Material erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400 MHz):

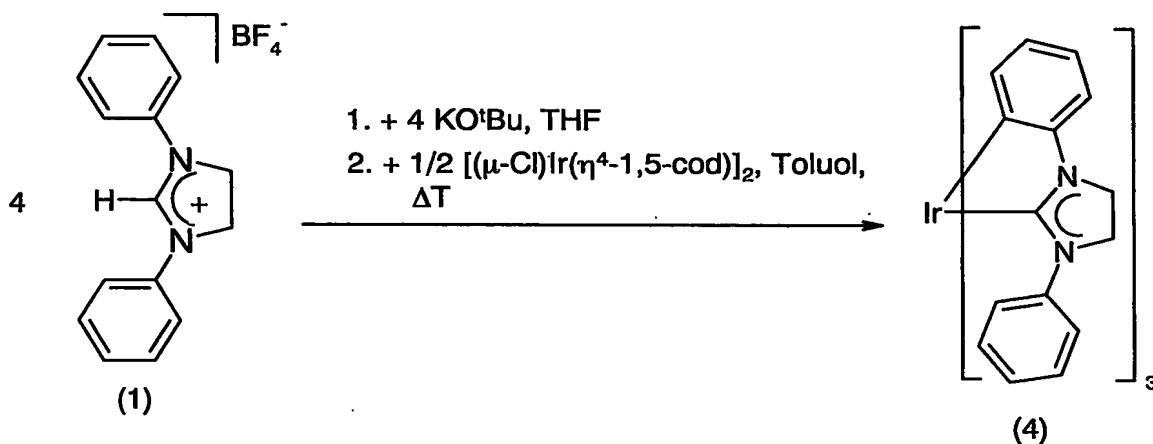
- 10 δ = 7.74-7.84 (m, 8H), 7.91-7.98 (m, 6H), 10.57 (s, 1H)

2. Herstellung der Metallkomplexe:

- 15 $\text{Ir}(\text{Imidazolidin})_3$ wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von P. B. Hitchcock, M. F. Lapert, P. Terreros, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 239, C26-C30 hergestellt. Im Gegensatz zur erwähnten Literaturvorschrift wurde als Edukt das Imidazolidiniumsalz und nicht das Wanzlick-Olefin eingesetzt.

- 20 Darstellung der Metallocarbenkomplexe (Alle beschriebenen Synthesen wurden unter Inertgasatmosphäre mittels Schlenk-Technik in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt):

a) Herstellung eines Ir-Komplexes (4)



25

In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 3.0 g (9.6 mmol) des Imidazoliumsalzes (Verbindung (1)) in 40 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Die hellbraune Suspension wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1,11 g (9,7mmol) KO^tBu in 10 mL THF ver-

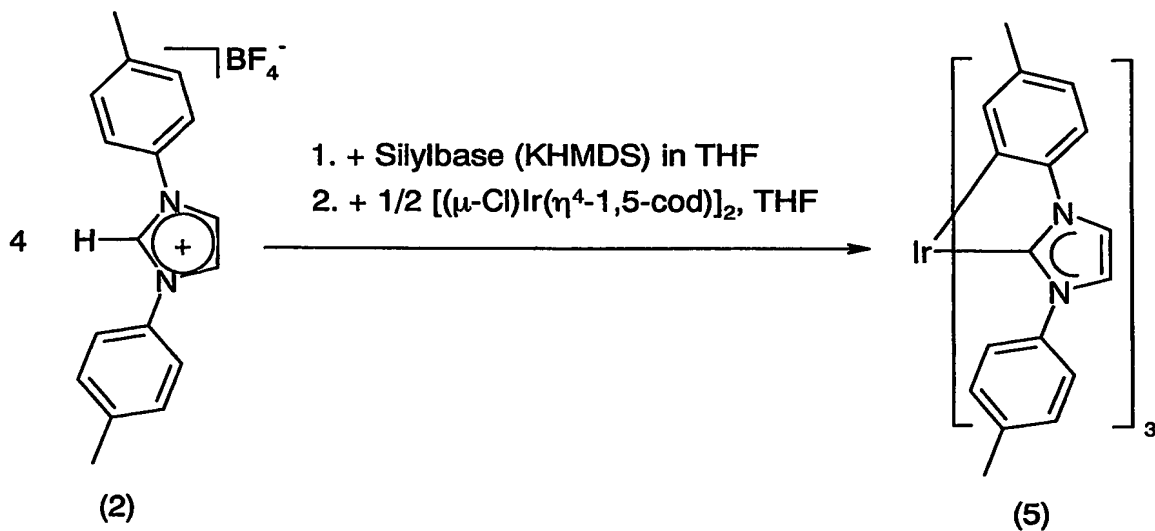
setzt. Der Ansatz wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Nach Wiederaufnahme in 30 mL Toluol wurde diese Suspension zu einer Lösung von 820 mg (1,2 mmol) $[(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{Ir}]_2$ in 20 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluß nochmals 3,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen, mit Methylenchlorid extrahiert und das Methylenchlorid im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde einer säulen-chromatographischen Reinigung unterzogen. Es resultierte ein hellgelbes Pulver (240 mg, 15 %).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): 200.0 (NCN), 149.3, 146.5, 142.5 (je C_q bzw. $\text{IrC}_{\text{Phenyl}}$), 134.5, 127.2, 126.5, 125.5, 120.6, 106.8 (je $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 53.8, 44.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

Masse (EI): $m/e = 856$.

Optische Spektroskopie: $\lambda = 533$ nm (Hauptmaximum des Pulvers).

b) Herstellung eines Ir-Komplexes (5)



In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 0.92 g (2.7 mmol) des Imidazoliumsalzes (Verbindung (2)) in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Bei -8°C wurden innerhalb von 10 Minuten 547 mL Base (0,5 M in Toluol, 2,8 mmol) zugesetzt und der Ansatz 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

310 mg (0,460 mmol) $[(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{Ir}]_2$ wurden in 20 mL THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und hierzu tropfenweise die Salzmischung zugegeben. Der Ansatz wurde 2 h bei 60°C , über Nacht bei Raumtemperatur, 8h unter Rückfluß und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde bis zur Trockne eingengt und der braune Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen. Es wurde ein weißes Pulver erhalten (170 mg, 20 %)

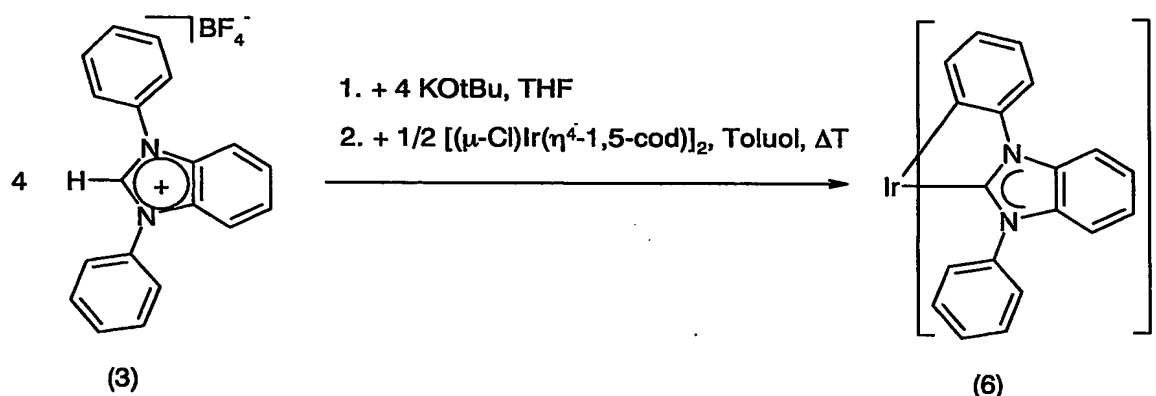
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): 7.23 (1H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ bzw. NCHCHN), 7.02 (1H), 6.79 (2H), 6.68 (1H), 6.30 (2H), 5.85 (2H) (je $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ bzw. NCHCHN), 2.21 (3H, CH_3), 2.01 (3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): 174.8 (NCN), 149.3, 144.2, 137.6, 135.7, 132.3 (je C_q bzw. $\text{IrC}_{\text{Phenyl}}$), 139.6, 127.8, 125.0, 120.2, 120.0, 113.4, 109.1 ($\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ bzw. NCHCHN), 20.5, 19.9 (je CH_3).

Masse (EI): $m/e = 934$.

Optische Spektroskopie: $\lambda = 489\text{ nm}$ (Hauptmaximum des Pulvers).

20 c) Herstellung eines Ir-Komplexes (6)



In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 0.99 g (2.8 mmol) des Benzimidazoliumsalses (Verbindung (3)) in 20 mL THF suspendiert. Zu dieser hellgelben Suspension wurde eine Lösung von 0,32 g KO^tBu in 10 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben. Der Ansatz wurde 45 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Nach Wiederaufnahme in 25 mL Toluol wurde diese Suspension zu einer Lösung von 310 mg $[(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{Ir}]_2$ (0.46 mmol) in 30 mL Toluol gegeben. Anschließend wurde der Ansatz 15 Minuten bei Raumtemperatur, über Nacht bei 80°C , 8

Stunden unter Rückfluß, übers Wochenende bei Raumtemperatur und 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgetrennt und das Filtrat eingengt. Das erhaltene gelbe Pulver wurde einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen. Es wurde ein weißes Pulver erhalten (410 mg, 43 %)

5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 8.03 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.21 (m, 2H), 7.01 (m, 1H), 6.93 (m, 1H), 6.65 (m, 1H), 6.61 (m, 1H), 6.53 (m, 1H), 6.47 (m, 1H), 6.35 (d, 1H), 6.20 (m, 1H), 6.11 (m, 1H) je (CH_{Aryl} bzw. NCHCHN).

10

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , MHz): 1878 (NCN), 148.8, 147.8, 137.2, 136.9, 131.7 (je C_q bzw. $\text{IrC}_{\text{Phenyl}}$), 135.9, 127.8, 127.3, 127.0, 126.6, 126.4, 123.6, 121.9, 120.8, 120.3, 111.6, 109.9, 109.5 (CH_{Aryl}).

Masse (EI): $m/e = 1000.0$.

15

Elementaranalyse ($\text{IrC}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_8 \cdot 3/4\text{CH}_2\text{Cl}_2$): C 65.2 %, H 3.8 %, N 7.9 %, Cl 5.0; gef.: C 64.8 %, H 4.0 %, N 8.1 %, Cl 4.9 %.

Optische Spektroskopie: $\lambda = 467 \text{ nm}$ (Hauptmaximum des Pulvers)

20

TGA: Bei der Messung in Luft zeigt sich eine rasche Zersetzung bei ca. 350°C . Die Zersetzung der Probe in Inertgas beginnt ca. bei 380°C . (Messbedingungen: unter Luft: 28.0/5.0 (K/min)/750.0, unter Inertgas: 30.0/5.00 (K/min)/710).

25

3. Einsatz des Ir-Komplexes (6) in einem OLED

Der Ir-Komplex (6) wurde als Licht-emittierende Schicht in einem Device mit der folgenden Schichtenfolge eingesetzt:

30

Indium-Zinn-Oxid (ITO) – 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD) (50 nm) – Ir-Komplex (6) (60 nm) – ggf. Tris(8-hydroxychinolato)aluminium (Alq_3) – ggf. LiF – Al.

35

Dieses Device zeigt Lumineszenz, die eindeutig auf dem erfindungsgemäß eingesetzten Ir-Komplex (6) basiert.

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von neutralen Übergangsmetall-Komplexen der allgemeinen Formel (I) enthaltend mindestens einen Carbenliganden als Emittermolekül in organischen Licht-emittierenden Dioden



10 worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

M^1 Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag und Au in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe;

Carben Carbenligand, der neutral oder monoanionisch und mono-, bi- oder tridentat sein kann; bei dem Carbenliganden kann es sich auch um einen Bis- oder Triscarbenliganden handeln;

L mono- oder dianionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann;

K neutraler mono- oder bidentater Ligand ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphenen; Phosphonaten und Derivaten davon, Arsenaten und Derivaten davon; Phosphiten; CO; Pyridinen; Nitrilen und konjugierten Dienen, die einen π -Komplex mit M^1 bilden;

n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist und die Carbenliganden in dem Komplex der Formel I bei $n > 1$ gleich oder verschieden sein können;

m Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden L bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können;

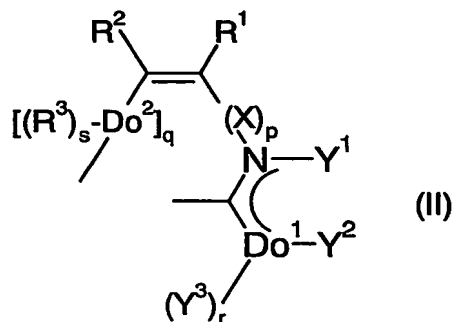
o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden K bei $o > 1$ gleich oder verschieden sein können;

wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und von der Zähigkeit der Liganden Carben, L und K

2

sowie von der Ladung der Liganden Carben und L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist.

- 5 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Carbenligand bidentat ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Carbenligand monoanionisch ist.
- 10 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Carbenligand die folgende Formel II aufweist



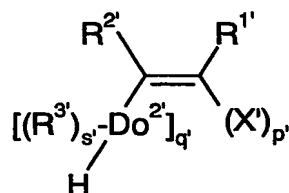
15 worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- Do¹ Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, N, O und S;
- 20 Do² Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
- 25 r 1, wenn Do¹ N oder P ist und 0, wenn Do¹ O oder S ist;
- s 2, wenn Do² C ist, 1, wenn Do² N oder P ist und 0, wenn Do² O oder S ist;
- X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen oder Alkenylen;
- 30 p 0 oder 1;
- q 0 oder 1;

3

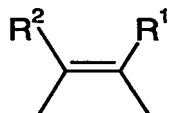
- Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- und Alkenylgruppen;
 oder
 5 Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Brücke zwischen dem Donoratom Do¹ und dem Stickstoffatom N die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist,

- Y³ ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest;
 10 oder



- 15 wobei Do^{2'}, q', s', R^{3'}, R^{1'}, R^{2'}, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do², q, s, R³, R¹, R², X und p aufweisen;

- R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylreste,
 oder
 20 R¹ und R² bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe

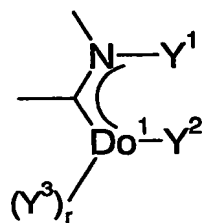


- 25 einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann;

- R³ Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest.

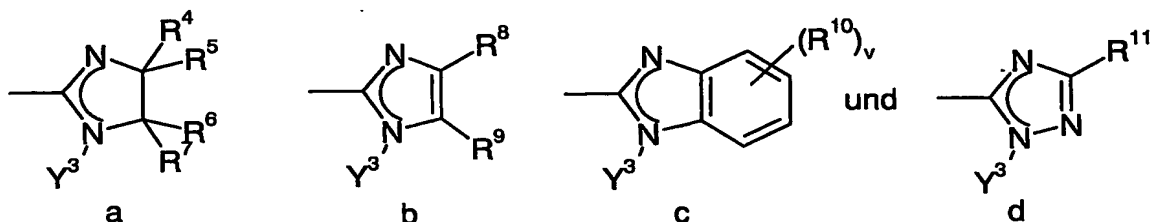
- 35 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung

4



ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

5



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

10

$R^4, R^5, R^6,$
 R^7, R^8, R^9

und R^{11} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl oder ein Substituent mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

15

R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

v

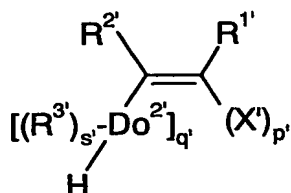
0 bis 4, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;

20

 Y^3

ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest;
oder

25

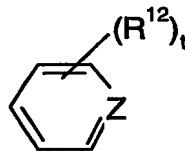
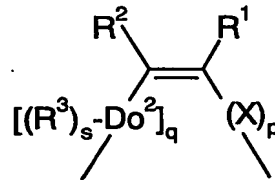


5

wobei Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung

5



10

bedeutet,

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

15

Z CH oder N, wobei Z in o-, m- oder p-Position zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit dem Carbenliganden angeordnet sein kann;

R^{12} ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R^{12} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{12} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

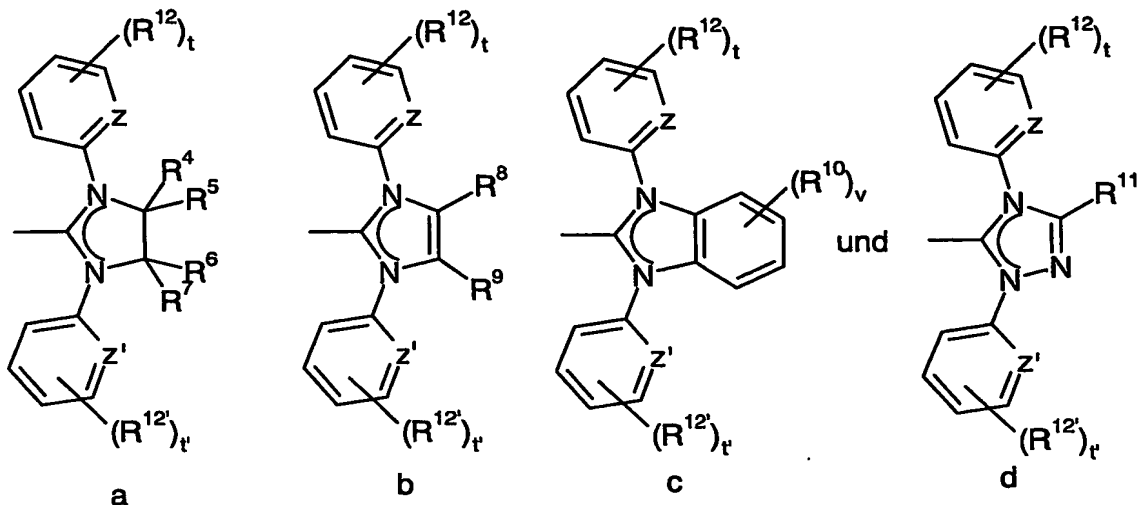
20

t 0 bis 3, wobei, wenn $t > 1$ ist, die Reste R^{12} gleich oder verschieden sein können.

25

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Carbenligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

6



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Z, Z' gleich oder verschieden CH oder N

R¹², R^{12'} gleich oder verschieden ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R¹² bzw. R^{12'} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹² bzw. R^{12'} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

t und t' gleich oder verschieden 0 bis 3, wobei, wenn t bzw. t' > 1 ist, die Reste R¹² bzw. R^{12'} gleich oder verschieden sein können;

R⁴, R⁵, R⁶,
R⁷, R⁸, R⁹

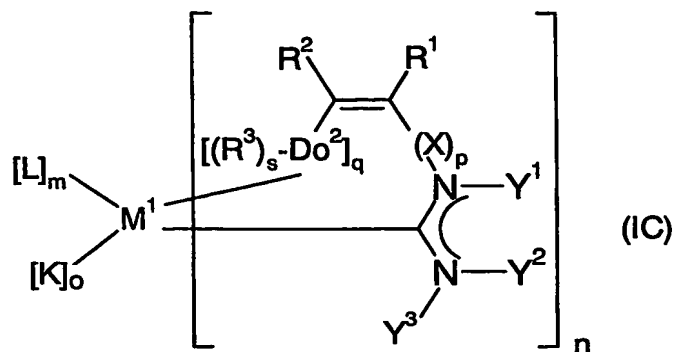
und R¹¹ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

R¹⁰ Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R¹⁰ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹⁰ bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

v 0 bis 4, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R¹⁰ substituiert sind, Wasserstoffatome tragen.

8. Neutrale Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel IC

7



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- 5 M^1 Ru, Rh, Ir, Pt in jeder für das entsprechende Metallatom möglichen Oxidationsstufe;
- L mono- oder dianionischer Ligand, der mono- oder bidentat sein kann
- 10 K neutraler mono- oder bidentater Ligand;
- n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 2 ist und die Carbenliganden in dem Übergangsmetall-Komplex gleich oder verschieden sein können;
- 15 m Zahl der Liganden L , wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden L bei $m > 1$ gleich oder verschieden sein können;
- 20 o Zahl der Liganden K , wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann und die Liganden K bei $o > 1$ gleich oder verschieden sein können;

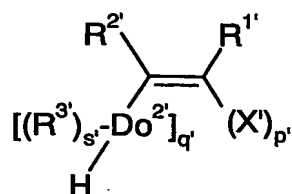
wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und der Zähnnigkeit der Liganden sowie von der Ladung der Liganden abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 2 ist;

- 25 Do^2 Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C, N, P, O und S;
- s 2, wenn Do^2 C, ist 1, wenn Do^2 N oder P ist und 0, wenn Do^2 O oder S ist;
- 30 X Spacer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silylen, Alkylen, Arylen, Heteroarylen oder Alkenylen;

p 0 oder 1;

q 0 oder 1;

5 Y^3 ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest;
oder



10

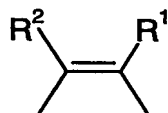
wobei $Do^{2'}$, q' , s' , R^3 , R^1 , R^2 , X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen;

R^1 , R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylreste,

15

oder

R^1 und R^2 bilden gemeinsam eine Brücke mit insgesamt drei bis fünf Atomen, wovon ein oder zwei Atome Heteroatome sein können und die restlichen Atome Kohlenstoffatome sind, so dass die Gruppe



20

einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet, der gegebenenfalls - neben der bereits vorhandenen Doppelbindung - eine - oder im Falle eines sechs- oder siebengliedrigen Rings - zwei weitere Doppelbindungen aufweisen kann und gegebenenfalls mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann oder der Ring ist mit weiteren Ringen, die gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten können, anelliert;

25

30

R^3 Wasserstoff, ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest;

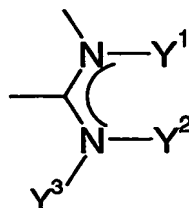
Y^1 , Y^2 bilden gemeinsam eine Brücke zwischen den Stickstoffatomen N, die mindestens zwei Atome aufweist, wovon mindestens eines ein Kohlenstoffatom ist, wobei die Brücke gesättigt oder ungesättigt sein kann und die mindestens zwei Atome der Brücke substituiert oder unsubstituiert

35

9

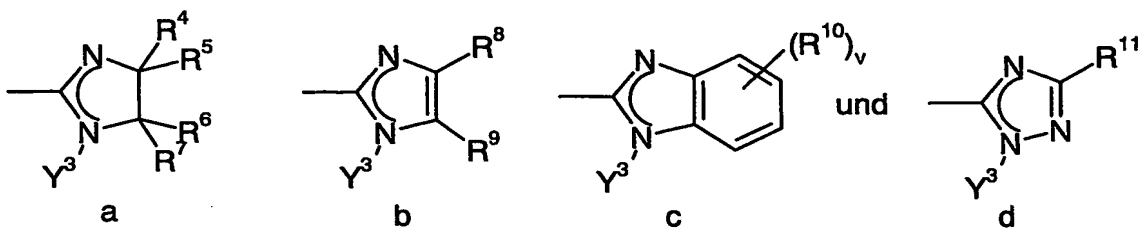
sein können, wobei - für den Fall, dass die Brücke zwei Kohlenstoffatome aufweist und gesättigt ist - mindestens eines der zwei Kohlenstoffatome substituiert ist;

- 5 9. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung



10

ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

15

$R^4, R^5, R^6,$
 R^7, R^8, R^9

und R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl, wobei in Formel a mindestens einer der Reste R^4, R^5, R^6 oder R^7 nicht Wasserstoff bedeutet oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

20

R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

25

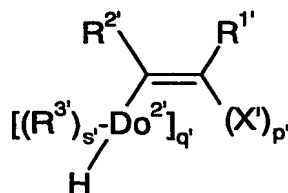
v 0 bis 4, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R^{10} substituiert sind, Wasserstoffatome tragen;

30

Y^3 ein Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkenylrest;

10

oder

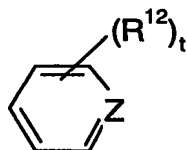
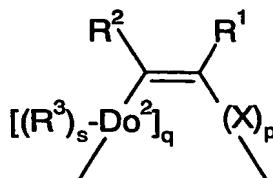


5

wobei $\text{Do}^{2'}$, q' , s' , $\text{R}^{3'}$, $\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$, X' und p' unabhängig die gleichen Bedeutungen wie Do^2 , q , s , R^3 , R^1 , R^2 , X und p aufweisen.

10. Übergangsmetallkomplex nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppierung

10



15

bedeutet,

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Z CH oder N, wobei Z in o-, m- oder p-Position zur Verknüpfungsstelle der Gruppierung mit dem Carbenliganden angeordnet sein kann;

20

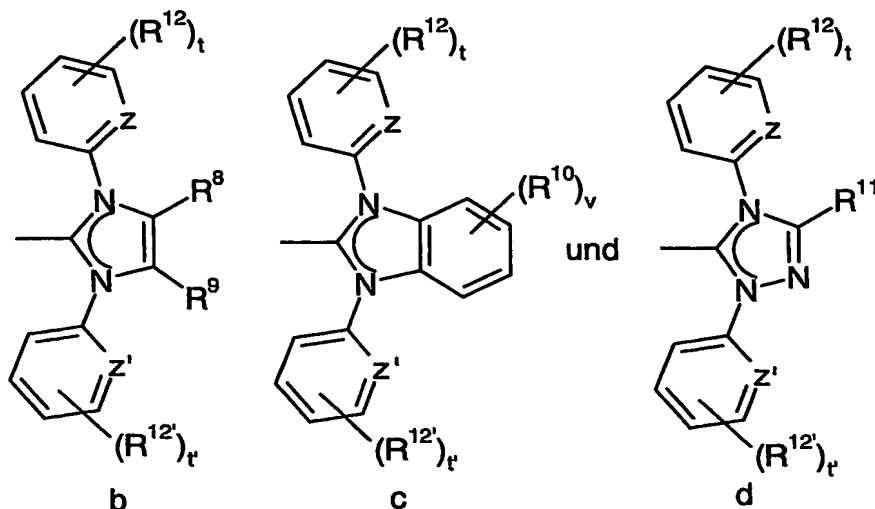
R¹² ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R¹² bilden gemeinsam einen anellierten Ring. Der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R¹² bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

25

t 0 bis 3, wobei, wenn $t > 1$ ist, die Reste R¹² gleich oder verschieden sein können.

11

11. Übergangsmetallkomplex nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei Carbenliganden unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus



worin die Symbole die folgenden Bedeutungen aufweisen:

Z, Z' gleich oder verschieden CH oder N;

R^{12} , $R^{12'}$ gleich oder verschieden ein Alkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Alkenylrest, oder jeweils 2 Reste R^{12} bzw. $R^{12'}$ bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{12} bzw. $R^{12'}$ bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

t und t' gleich oder verschieden 0 bis 3, wobei, wenn t bzw. t' > 1 ist, die Reste R^{12} bzw. $R^{12'}$ gleich oder verschieden sein können;

R^8 , R^9
und R^{11} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl oder ein Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

R^{10} Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkenyl, oder jeweils 2 Reste R^{10} bilden gemeinsam einen anellierten Ring, der gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthalten kann, oder R^{10} bedeutet einen Rest mit Donor- oder Akzeptorwirkung;

12

v 0 bis 4, wobei, wenn v 0 ist, die vier Kohlenstoffatome des Arylrests in Formel c, die gegebenenfalls mit R¹⁰ substituiert sind, Wasserstoffatome tragen.

5 12. Übergangsmetallkomplex nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass M¹ Ir(III) ist, n 3 ist und m und o 0 sind, wobei die drei Carbenliganden bevorzugt gleich sind.

10 13. Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetall-Komplexen gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12 durch Deprotonierung von dem den entsprechenden Carbenliganden entsprechenden Ligandvorläufern und anschließende Umsetzung mit geeigneten, das gewünschte Metall enthaltenden, Metallkomplexen.

15 14. Licht-emittierende Schicht enthaltend mindestens einen Übergangsmetallkomplex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder nach einem der Ansprüche 8 bis 12.

15. OLED enthaltend eine Licht-emittierende Schicht nach Anspruch 14.

20 16. Vorrichtung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus stationären Bildschirmen wie Bildschirmen von Computern, Fernsehern, Bildschirmen in Druckern, Küchengeräten sowie Reklametafeln, Beleuchtungen, Hinweistafeln und mobilen Bildschirmen wie Bildschirmen in Handys, Laptops, Fahrzeugen sowie Zielanzeigen an Bussen und Bahnen enthalten ein OLED gemäß Anspruch 15.

25 17. Verwendung von neutralen Übergangsmetall-Komplexen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder nach einem der Ansprüche 8 bis 12 zur Massenfärbung polymerer Materialien.

30

35

Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden als Emmitter für organische Licht-emittierende Dioden (OLEDs)

5 Zusammenfassung

Verwendung von Übergangsmetallkomplexen der Formel (I) als Emittermoleküle in organischen Licht-emittierenden Dioden

10



worin:

M^1 Metallatom;

Carben Carbenligand;

L mono- oder dianionischer Ligand;

K neutraler mono- oder bidentater Ligand ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen; CO; Pyridinen; Nitrilen und konjugierten Dienen, die einen π -Komplex mit M^1 bilden;

n Zahl der Carbenliganden, wobei n mindestens 1 ist;

m Zahl der Liganden L, wobei m 0 oder ≥ 1 sein kann;

o Zahl der Liganden K, wobei o 0 oder ≥ 1 sein kann;

wobei die Summe $n + m + o$ von der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des eingesetzten Metallatoms und von der Zähigkeit der Liganden Carben, L und K sowie von der Ladung der Liganden Carben und L abhängig ist, mit der Bedingung, dass n mindestens 1 ist, sowie

eine Licht-emittierende Schicht enthaltend diese Übergangsmetallkomplexe, OLEDs enthaltend diese Licht-emittierende Schicht, Vorrichtungen, die ein erfindungsgemäßes OLED enthalten, sowie spezielle Übergangsmetallkomplexe enthaltend mindestens zwei Carbenliganden.

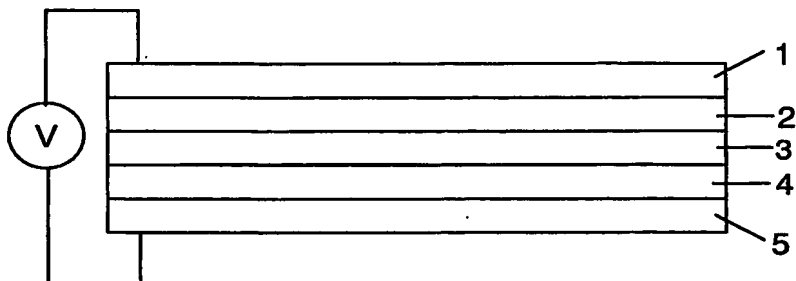


Fig. 1